Versuche zur Synthese von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Gerhard Mack
aus Heidenheim

1981

81 402

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548903_0014

Versuche zur Synthese von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Gerhard Mack
aus Heidenheim

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	15. Oktober 1981
Dekan	Prof. Dr. E. Reinhard
1. Berichterstatter	Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter	Prof. Dr. W. Voelter

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Herrn Professor Dr. M. Hanack danke ich für die Anregung zum Thema und sein Interesse an der Arbeit.

A b s t r a c t

MACK, GERHARD:

VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON BICYCLO[2.1.0]PENTANON-2

Bei der Darstellung von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (1) durch Oxidation aus Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 kommen wegen der geringen Stabilität des Ketons 1 nur besonders schonende Methoden in Frage. Es wurden verschiedene in der Literatur als schonend beschriebene Oxidationsmethoden durchgeführt. Lediglich bei der Oxidation mit N-Chlorsuccinimid und Dimethylsulfid konnte die Bildung von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 nachgewiesen werden.

Ein anderer Syntheseweg zu dem hochgespannten Keton 1 geht von dem Dimethylketal von 1 aus. Durch Ketalspaltung mit feuchtem Kieselgel konnte 1 aus Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal erhalten werden. Das Keton 1 läßt sich durch sein IR-Spektrum und seine Reduktion zu Bicyclo[2.1.0]-pentanol-2 eindeutig charakterisieren. Es ist jedoch so unbeständig, daß eine Reindarstellung nicht gelang. Sowohl die sauer katalysierte als auch die thermische Umlagerung erfolgt sehr leicht und führt zu 2-Cyclopenten-1-on und 3-Cyclopenten-1-on.

Bei der Darstellung von Ausgangsverbindungen treten einige interessante Produkte auf. Die pyrolytische Zersetzung von Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3,3-dimethoxy-7,8-dicarbonsäuredimethylester liefert nicht nur das erwartete Cyclobutenondimethylketal, sondern auch in geringen Mengen Vinylketendimethylketal, dessen Struktur durch spektroskopische Methoden bewiesen werden konnte.

Auch bei der Retro-Diels-Alder-Reaktion von Tricyclo-[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester-Ethylenthioketal entstehen zwei verschiedene Produkte: Neben viel Vinylketenethylenthioketal wird in geringer Menge Cyclobutenonethylenthioketal erhalten. Beide Verbindungen konnten rein dargestellt und die Strukturen durch ihre IR-, ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren bewiesen werden.

INHALTSVERZEICHNIS

Theoretischer Teil

Einleitung

1. Struktur gespannter Ringsysteme 1

1.1. Dreiring 1

1.2. Vierring 1

1.3. Bicyclische Moleküle 2

2. Charakteristische Reaktionen des Bicyclo-[2.1.0]pentansystems 3

3. Aufgabe der Arbeit 5

4. Mögliche Synthesen von Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2, die sich aus der Literatur ergeben 6

4.1. Carbenaddition 6

4.1.1. Cyclobutenon 6

4.1.2. Cyclopropanierung 7

4.2. Synthese aus Azoverbindungen 9

4.3. Substituierte Bicyclo[2.1.0]pentan-2-one 11

4.4. Das photochemische Verhalten der beiden isomeren Cyclopentenone 16

4.5. Syntheseversuch von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 durch "trockene Ozonisierung" 18

4.6. Dieckmann-Kondensation und Acyloinkondensation 20

4.7. Bicyclopenten 22

5. Oxidation von Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 23

5.1. Darstellung der Ausgangsprodukte 23

5.2. Schwierigkeiten bei der Oxidation 28

5.3. Oxidation mit Chloral 28
5.4. Oxidation mit N-Chlorsuccinimid und Dimethylsulfid 30
5.5. Oxidation mit aktiviertem Dimethylsulfoxid 33
5.6. Oxidation mit N-Bromsuccinimid und Pyridin 36
5.7. Diskussion der Oxidationsreaktionen 37
6. Ketalspaltung 38
6.1. Synthese der Ausgangsverbindungen 38
6.1.1. Die Pyrolyse des Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3,3-dimethoxy-7,8-dicarbonsäure-dimethylester 38
6.1.2. Carbenaddition 41
6.2. Möglichkeiten der Ketalspaltung an empfindlichen Systemen 42
6.2.1. Ketalspaltung durch verdünnte Säuren 42
6.2.2. Schwierigkeiten bei der Spaltung des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketals 44
6.2.3. Ketalspaltung mit Jodtrimethylsilan 44
6.2.4. Ketalspaltung mit Phosphortrijodid 46
6.2.5. Brommethylethylenketale 46
6.3. Thioketale 48
6.3.1. Synthese der Ausgangsverbindungen 48
6.3.2. Die Pyrolyse von Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethyl-ester - Ethylenthioketal 50
6.4. Feuchtes Kieselgel zur Ketalspaltung 53

6.5. Die Spaltung des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketals 54
6.6. Diskussion der Deketalisierungsreaktion 58
7. Eigenschaften des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 60
7.1. Flüchtigkeit 60
7.2. Umlagerung mit sauren Katalysatoren 60
7.3. Thermische Umlagerung von Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2 64
8. Experimenteller Teil 67
8.1. Vorbemerkungen 67
8.2. Synthesen 69
Cyclooctatetraenoxid 69
Cyclooctatrienon 70
Cyclooctatrienon-Semicarbazon 72
Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester 73
Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-ol-7,8-dicarbonsäuredimethylester 74
Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-acetoxy-7,8-dicarbonsäuredimethylester 75
3-Acetoxycyclobuten 77
exo- und endo-2-Acetoxybicyclo[2.1.0]pentan 79
Versuch der Simmons-Smith-Reaktion an 3-Acetoxycyclobuten 81
exo- und endo-Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 82

Oxidationsversuche an Bicyclo[2.1.0]pentanol-2
Oxidation mit Chloral/Aluminiumoxid 85
Oxidation mit N-Chlorsuccinimid und Dimethylsulfid 85
Oxidation mit Dimethylsulfoxid/Trifluoracetanhydrid 87
Oxidation mit Dimethylsulfoxid/Chlorsulfonylisocyanat 88
Oxidation mit N-Bromsuccinimid/Pyridin 88
Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3,3-dimethoxy-7,8-dicarbonsäuredimethylester 89
Pyrolyse von Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3,3-dimethoxy-7,8-dicarbonsäuredimethylester 90
Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal 94
Jodtrimethylsilan 96
1,2-Dihydroxy-3-brompropan 97
Cyclobutanon-Brommethylethylenketal 98
Spaltung des Cyclobutanon-Brommethylethylenketals 100
Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester-Ethylenthioketal 100
Pyrolyse von Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester-Ethylenthioketal 103

Ketalspaltung mit Kieselgel/Wasser

Cyclobutanondimethylketal 107

Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal 108

Reduktion von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 108

Darstellung von Vergleichs- und Modellsubstanzen

2-Cyclopenten-1-on 110

3-Cyclopenten-1-on 111

Cyclobutanol 112

Cyclobutanondimethylketal 112

9. Zusammenfassung 113

Literatur 116

1. Struktur gespannter Ringsysteme

1.1. Dreiring

Entsprechend der Geometrie im gleichseitigen Dreieck sollte der Bindungswinkel im Cyclopropan genau 60^{o} betragen. Es wurden Modelle entworfen, die diese starke Deformation erklären und den Bindungszustand beschreiben können.

Das einfachste Modell von Coulson und Moffitt[1] geht von sp^3-hybridisierten C-Atomen aus. Drei davon sind zu einem Ring so zusammengefügt, daß die Orbitale außerhalb der C-C-Verbindungslinien überlappen. Die Bindungen sind also gebogen, und das ist die Ursache der Ringspannung.

Nach dem Walsh-Modell[2] wird Cyclopropan aus drei CH_2-Gruppen mit sp^2- und p-Orbitalen zusammengesetzt. Man erhält sechs Molekülorbitale, dasjenige mit der niedersten Energie entspricht einer geschlossenen Dreizentren-Zweielektronenbindung. Die beiden nächsthöheren Molekülorbitale tragen wenig zur Stabilisierung bei und entsprechen stark verzerrten Bindungen.

Eine theoretische Betrachtung beider Modelle gestattet ihre Transformation ineinander[3].

1.2. Vierring

Man erwartet für das Cyclobutan eine geringere Ringspannung als für das Cyclopropan, man könnte auch annehmen, es

sei eben gebaut. Untersuchungen durch Elektronenbeugung[4] fordern jedoch eine geknickte Struktur. Die C-C-Bindungslängen sind größer als in linearen Paraffinen.

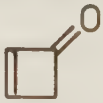
Cyclobutan 1,548 ± 0,003 Å

Ethan 1,536 Å

Allerdings ist die Energiebarriere zur Planarität so niedrig[5], daß es nicht verwundert, daß auch planare Cyclobutanverbindungen beschrieben wurden. Das Cyclobutanmolekül selbst schwingt, so daß die Abwinklung zwischen 37° und 28,9° schwankt.

Im Vierring kann die Ringspannung trotzdem hohe Werte erreichen, wenn die Ring-C-Atome sp^2-hybridisiert sind.

1



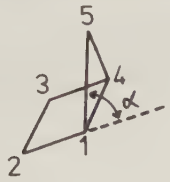
2

Während Cyclobutanon (1) eine stabile Verbindung ist, steigt die Ringspannung in Cyclobutenon (2) so stark an, daß es bei Raumtemperatur nicht mehr beständig ist[6].

1.3. Bicyclische Moleküle

Zu den planaren Cyclobutanverbindungen gehört auch das Bicyclo[2.1.0]pentan (3). Eine Untersuchung durch Mikrowellenspektroskopie[7] ergab im Unterschied zu

früheren Messungen der Elektronenbeugung[8] diese Struktur:



3

Bindungsabstände: C_1-C_4 1,536 Å C_1-C_2 1,528 Å

C_2-C_3 1,565 Å C_1-C_5 1,507 Å

Winkel: $\alpha = 67{,}26^\circ \pm 0{,}18^\circ$

Die Ringspannungsenergien in Kleinring-Bicyclo[n.m.0]-alkanen verhalten sich bemerkenswert gut additiv.

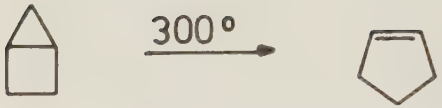
Cyclobutan + Cyclopropan 54,0 kcal/Mol (226,8 kJ/Mol)

Bicyclo[2.1.0]pentan 53,6 kcal/Mol (225,1 kJ/Mol)

Eine Ausnahme bildet das Bicyclobutan, dessen Spannung über 10 kcal/Mol (42 kJ/Mol) größer ist als der Summe aus zwei Cyclopropanringen entspräche.

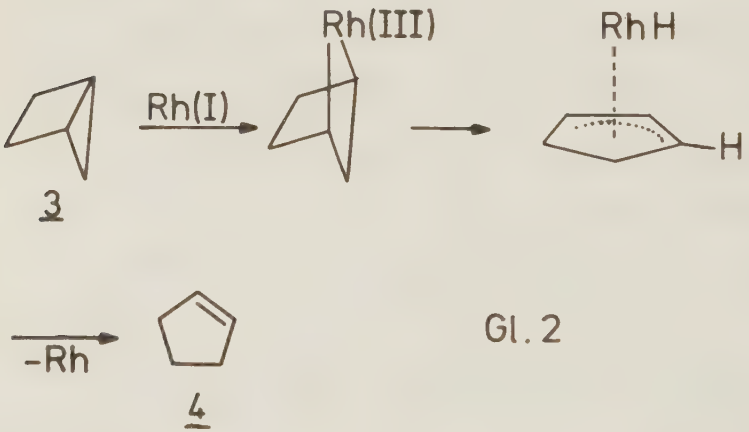
2. Charakteristische Reaktionen des Bicyclo[2.1.0]-pentansystems

Beim Aufbrechen der zentralen Bindung werden 47 kcal/Mol (197,4 kJ/Mol) frei. Genauso wie beim Cyclopropan ist die Aktivierungsenergie aber sehr hoch. Thermisch lagert sich Bicyclo[2.1.0]pentan (3) erst bei hoher Temperatur in Cyclopenten (4) um[9]. (Gl. 1)



3 4 Gl. 1

Unter Katalyse von $Rh^{\oplus}$ erfolgt die Umlagerung aber bereits bei Raumtemperatur[10]. Als erster Schritt wird ein oxidativer Angriff des $Rh^{\oplus}$ auf die zentrale Bindung angenommen. (Gl. 2)



3 4 Gl. 2

Es handelt sich also um einen Metallhydridmechanismus.

3. Aufgabe der Arbeit

Während das Cyclobutenon (2) in Bezug auf seine Darstellungsmethoden und seine Stabilität gut untersucht wurde, blieb bisher die Frage ungeklärt, ob es möglich ist, das Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) darzustellen oder zumindest als kurzlebige Zwischenstufe nachzuweisen.

5

In der vorliegenden Arbeit sollten Synthesewege für das Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (Hausanon) (5) erarbeitet und gegebenenfalls die Existenz dieses bicyclischen hochgespannten Ketons nachgewiesen werden.

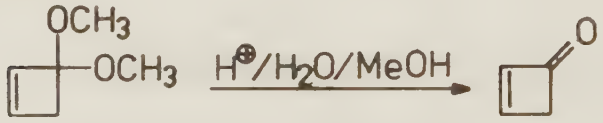
4. Mögliche Synthesen von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5), die sich aus der Literatur ergeben

4.1. Carbenaddition

4.1.1. Cyclobutenon (2)

Auf den ersten Blick scheint das Bicyclopentanon-2 (5) leicht durch Carbenaddition an Cyclobutenon (2) zugänglich zu sein.

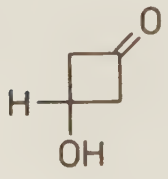
Das äußerst stark gespannte Cyclobutenon (2) konnte durch vorsichtige Hydrolyse des Dimethylketals 6 dargestellt werden[11]. (Gl. 3)



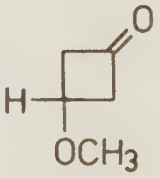
6 2

Gl. 3

Dabei konnten aber im wesentlichen nur die Folgeprodukte 7 und 8 isoliert werden.

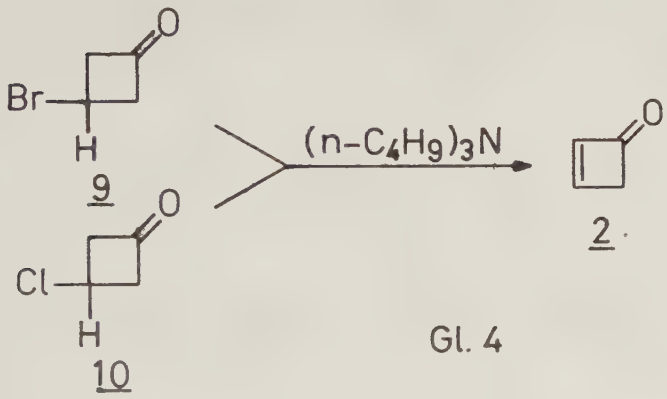


7



8

Eine andere Synthese ging von 3-Bromcyclobutanon (9) oder 3-Chlorcyclobutanon (10) aus[6]. (Gl. 4)

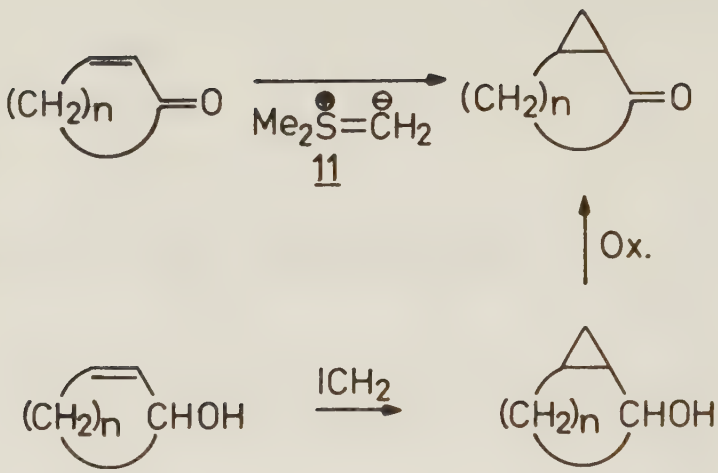


Gl. 4

Cyclobutenon (2) erwies sich als eine instabile Verbindung, die bereits bei -78 °C in kurzer Zeit polymerisiert.

4.1.2. Cyclopropanierung

Die direkte Cyclopropanierung von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen stößt auf Schwierigkeiten. Man kann das nucleophile Dimethylsulfoniummethylid (11) verwenden[12], oder man geht den Umweg über die Cyclopropanierung der entsprechenden Alkohole mit anschließender Oxidation. (Gl. 5)

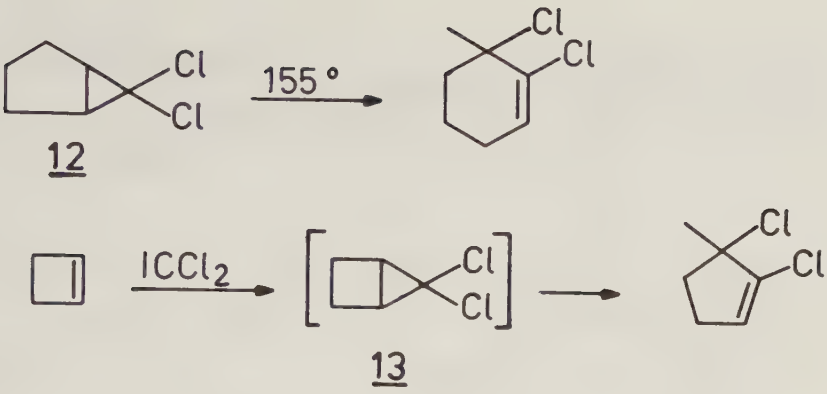


Gl. 5

Die erwähnte Instabilität des Cyclobutenons (2) (n = 1) verhindert jedoch seinen Einsatz für weitere chemische Reaktionen.

In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß die Addition von Dichlorcarben zur Cyclopropanierung (mit anschließender Reduktion[13]) wenig geeignet ist, da diese Cyclopropanderivate (12 und 13) leicht isomerisieren[14].

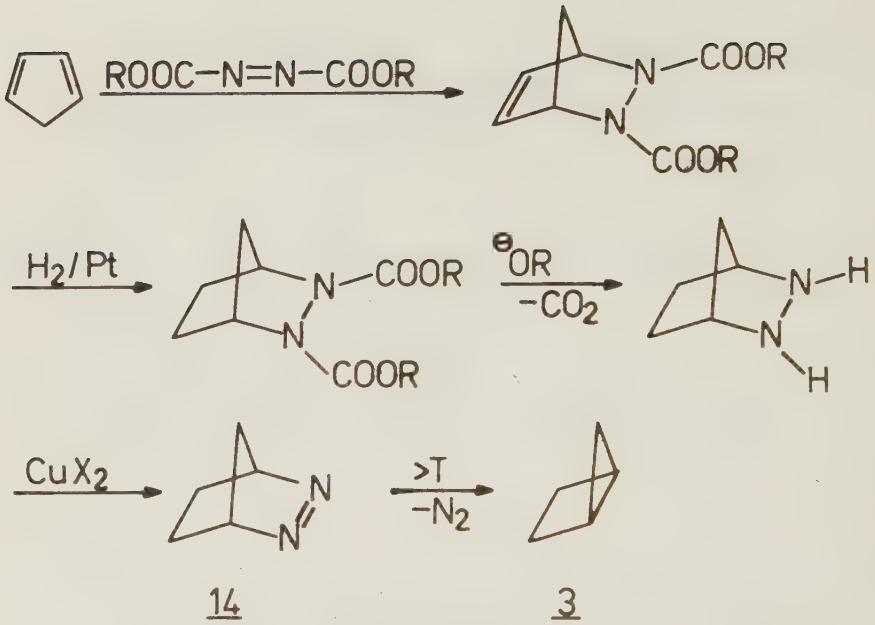
Die Isomerisierung gewinnt die Baeyer-Spannungsenergie, deshalb verläuft sie natürlich bei gespannten Systemen leichter. (Gl 6)



Gl.6

4.2. Synthese aus Azoverbindungen

Am Anfang der Entwicklung von Synthesen für eine ganze Reihe gespannter, sterisch gehinderter und anderer ungewöhnlicher Verbindungen[15] stand Criegees elegante Methode zur Darstellung von Bicyclo[2.1.0]pentan (3)[9c], zu dieser Zeit das Molekül mit der größten Ringspannung. (Gl. 7)



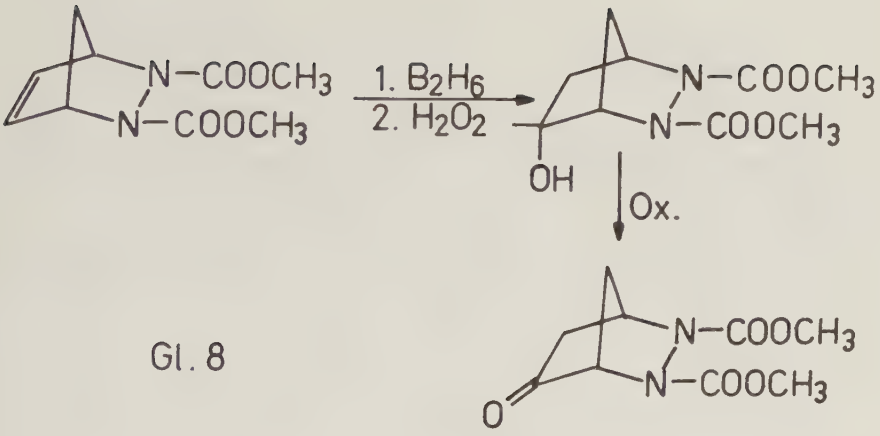
14 3

Gl. 7

Der entscheidende Schritt der Synthese ist die thermische Abspaltung von Stickstoff aus einer geeigneten Azoverbindung 14, sie verläuft über eine Diradikalzwischenstufe[16]. Daneben wurden auch photochemische Stickstoff-Cycloeliminierungen beschrieben[15,16].

Auf einem anderen Syntheseweg sollten auch funktionalisierte Bicyclo[2.1.0]pentane zugänglich sein.

Einige zum Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) hinführende Verbindungen wurden beschrieben[17]. (Gl. 8)

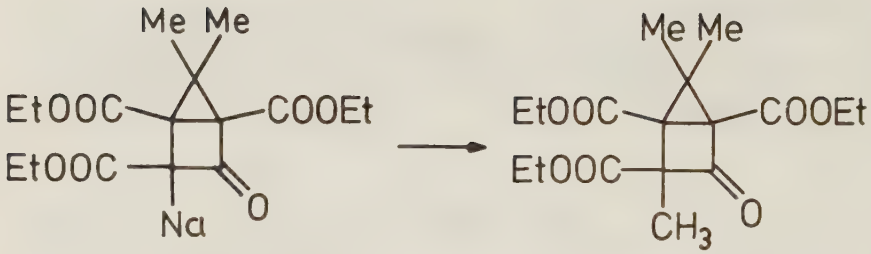


Gl. 8

Jedoch würde unter den von Criegee bei der Stickstoffabspaltung angewandten Bdingungen (160 °C) das Bicyclo-[2.1.0]pentanon-2 (5) zersetzt werden.

4.3. Substituierte Bicyclo[2.1.0]pentan-2-one

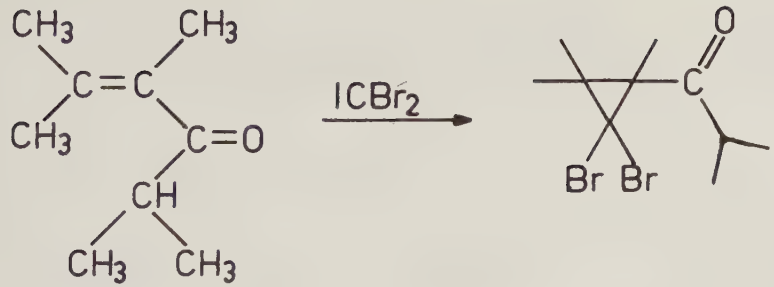
Das erste in der Literatur beschriebene Bicyclopentanonderivat ist die gelbe Natriumverbindung 15 eines cyclischen Ketotricarbonsäureesters, die durch Kondensation von α,α'-Dibrom-β,β'-dimethylglutarsäurediethylester mit Malonsäurediethylester synthetisiert wurde[18].
Auch das methylierte Produkt 16 ließ sich darstellen. (Gl. 9)

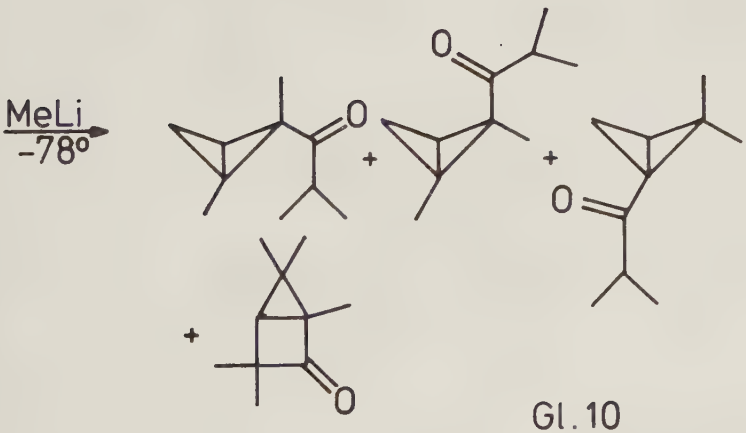


15 16

Gl.9

Einige weitere substituierte Bicyclo[2.1.0]pentan-2-one sind in der Zwischenzeit beschrieben worden. Von Sydnes und Skattebol[19] stammt die Darstellung von 1,3,3,5,5-Pentamethylbicyclo[2.1.0]pentanon-2 (17). Gleichung 10 zeigt den Syntheseweg. Die Abtrennung einzelner Produkte aus dem Gemisch gelang nicht, das Vierringketon 17 wurde durch seine C=O-Valenzschwingung bei 1815 cm^{-1} infrarotspektroskopisch charakterisiert.



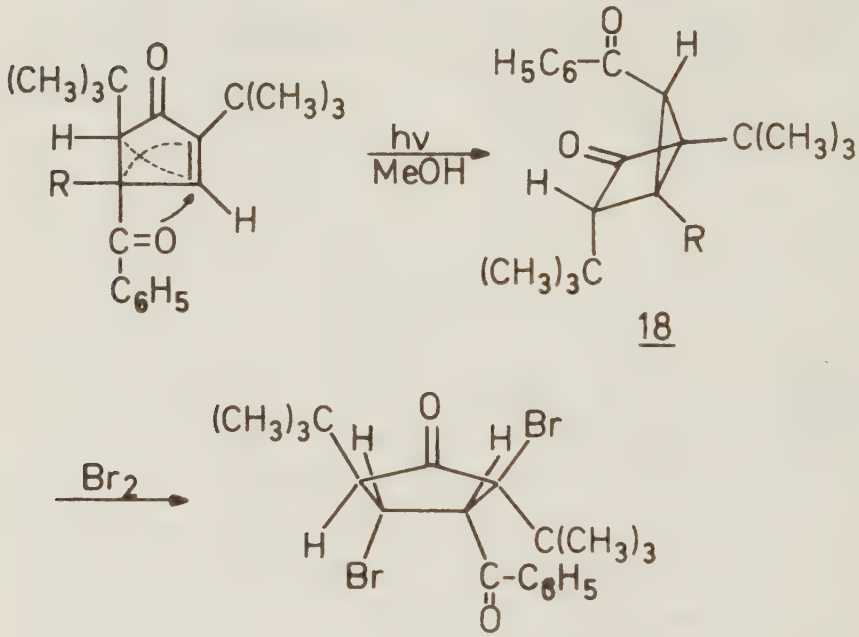


Gl. 10

Auch durch Photoumlagerung geeigneter Cyclopentenone ließ sich das Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-System synthetisieren[20]. In dieser [σ2a + π2a]-Cycloaddition verläuft die antarafaciale Addition an die Doppelbindung zusammen mit einer

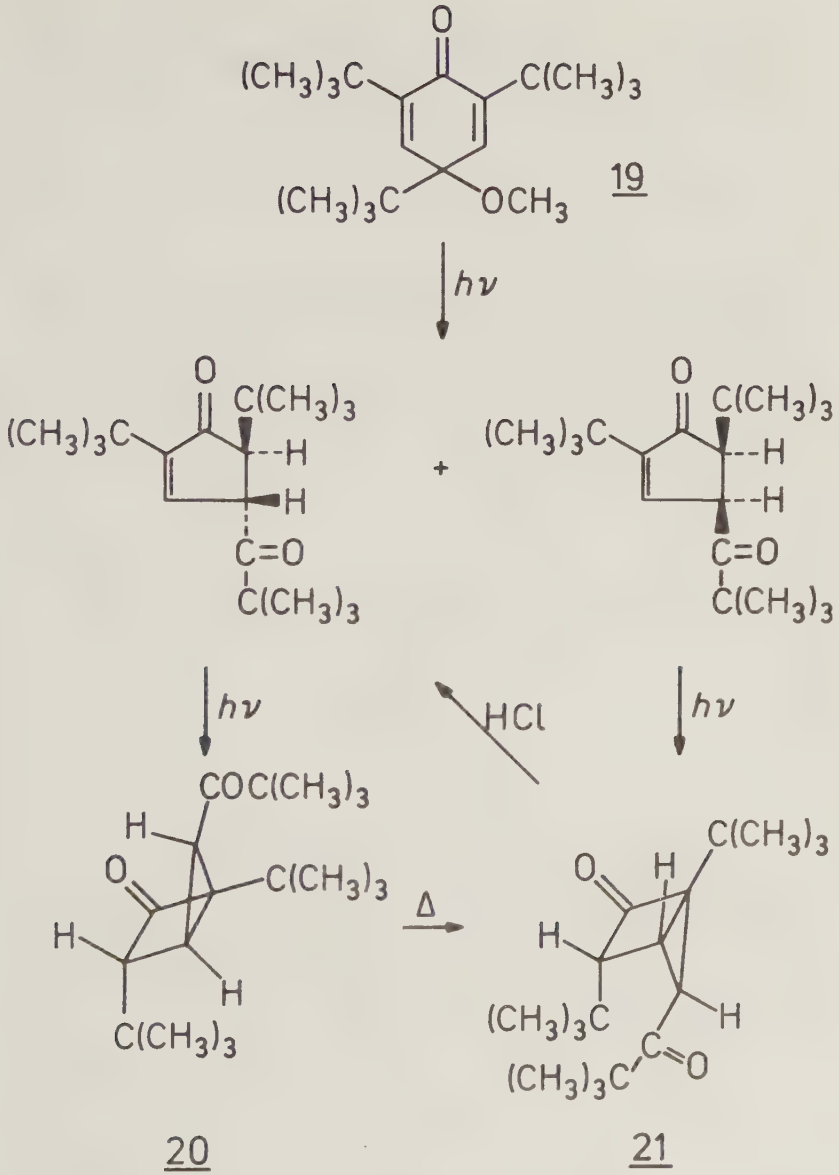
Wanderung der Benzoylgruppe. (Gl. 11)

Wie zu erwarten, erfolgt der Angriff bei der Bromierung des bicyclischen Ketons 18 an der gespannten Nullbrücke.



Gl. 11

Auch die Photolyse des Cyclohexadienons 19 ergab über eine Cyclopentenonzwischenverbindung die beiden isomeren Bicyclopentanone 20 und 21 [21]. (Gl. 12)

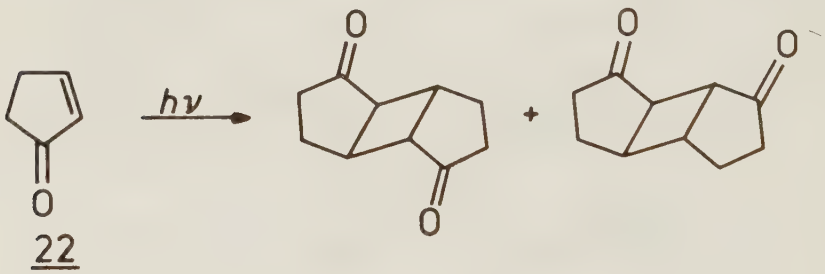

O
(CH3)3C
C(CH3)3
(CH3)3C
OCH3
19
hν
O
C(CH3)3
(CH3)3C
H
H
C=O
C(CH3)3
+
O
C(CH3)3
(CH3)3C
H
H
C=O
C(CH3)3
hν
HCl
hν
COC(CH3)3
H
O
C(CH3)3
H
H
C(CH3)3
Δ
O
H
C(CH3)3
H
(CH3)3C
H
C=O
(CH3)3C
20
21

Gl. 12

Bei Behandlung des bicyclischen Ketons 21 mit Salzsäure wurde Rückreaktion zum Cyclopentenon beobachtet.

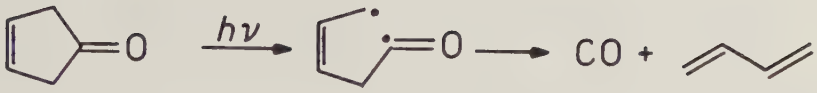
4.4. Das photochemische Verhalten der beiden isomeren Cyclopentenone 22 und 23

Bei der UV-Bestrahlung von unsubstituiertem 2-Cyclopenten-1-on (22) werden keine bicyclischen Verbindungen gebildet. In flüssiger Phase entstehen bei Raumtemperatur in einer [2 + 2]-Cycloaddition Dimere[22]. (Gl. 13)



Gl.13

Beim Versuch der Photolyse in der Gasphase zeigte sich 2-Cyclopenten-1-on (22) unter den angewandten Bedingungen (50 Torr, 3130 Å, 120 °C) stabil[23]. (50 Torr = 6650 Pa) 3-Cyclopenten-1-on (23) dagegen wird unter diesen Bedingungen gespalten. (Gl. 14)

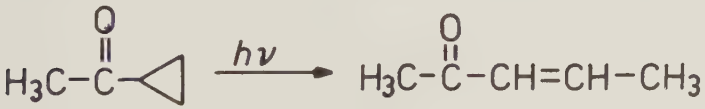


23

Gl. 14

Das unsubstituierte Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) scheint also auf photochemischem Weg nicht zugänglich zu sein, im Gegenteil, es muß mit seiner photolytischen Zersetzung gerechnet werden.

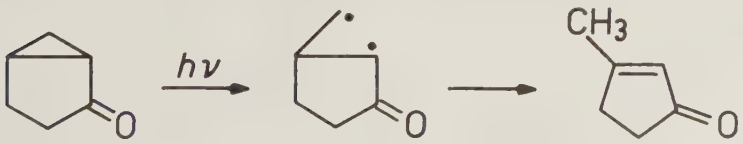
Die Bestrahlung von α-Cyclopropylketonen gibt zu Umlagerungen Anlaß[24]. (Gl. 15)



Gl.15

Analog lagert sich Bicyclo[3.1.0]hexanon-2 (24) um[23].

Wie in Gl. 16 gezeigt ist, verläuft die Reaktion nach einem Biradikalmechanismus, dem Bindungsbruch im Dreiring folgt eine 1,2-H-Verschiebung.

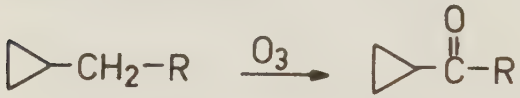


24

Gl.16

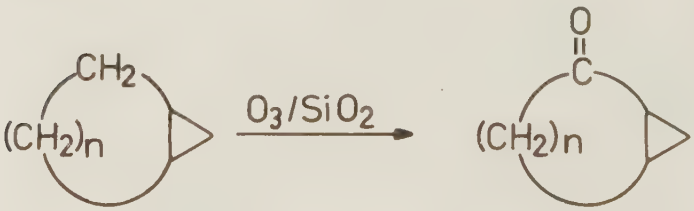
4.5. Syntheseversuch von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) durch "trockene Ozonisierung"

Alkylcyclopropane liefern bei der Behandlung mit Ozon α-Cyclopropylketone. (Gl. 17)



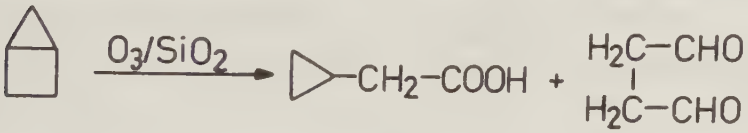
Gl. 17

In der praktischen Durchführung wird sowohl der Kohlenwasserstoff als auch Ozon bei -78 °C ohne Lösungsmittel auf Kieselgel adsorbiert und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Produkte werden anschließend eluiert.
Bei dieser Methode handelt es sich um die "trockene Ozonisierung"[25].
Angewandt auf eine Reihe bicyclischer Kohlenwasserstoffe wurden so die entsprechenden bicyclischen Ketone erhalten[26]. (Gl. 18)



Gl. 18

Im Gegensatz zur Doppelbindung ist der in manchen Eigenschaften ähnliche Cyclopropanring also stabil gegen Ozon. Interessant ist nun das Verhalten des Kohlenwasserstoffs mit n = 1, des Bicyclo[2.1.0]pentans (3).
Bei der Reaktion entsteht eine Mischung aus Cyclopropylessigsäure (25) und Succindialdehyd (26) im Verhältnis 2 : 5, aber kein Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5)[27]. (Gl. 19)



3 25 26

Gl. 19

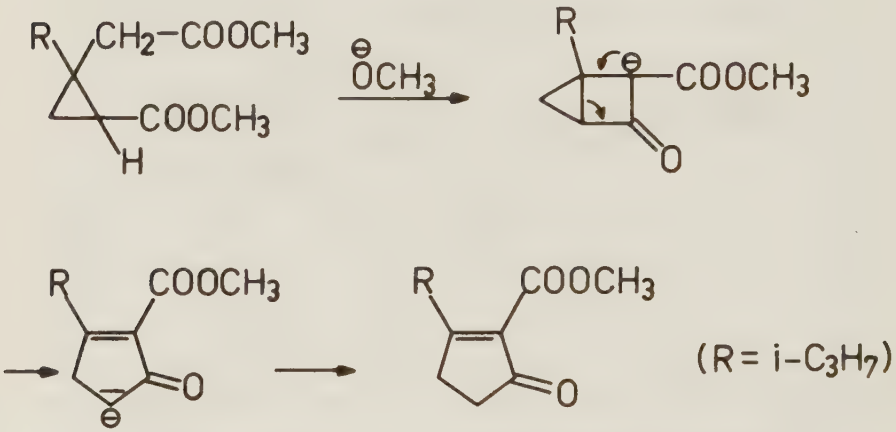
Die Reaktion beginnt bei -50 bis -30 °C abzulaufen. Als erster Schritt ist eine Cycloaddition über die gespannte und gegenüber Elektrophilen reaktive Bindung C^1-C^4 anzunehmen.

3

Gl. 20

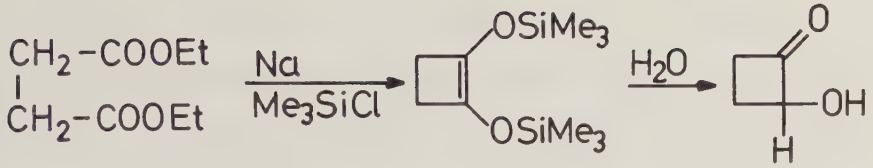
4.6. Dieckmann-Kondensation und Acycloinkondensation

Ein sehr früher Versuch[28], durch eine Dieckmann-Esterkondensation in das Bicyclo[2.1.0]pentansystem zu gelangen, scheiterte, da sich das intermediär auftretende Carbanion umlagerte. (Gl. 21)



Gl. 21

Vierringverbindungen lassen sich in guten Ausbeuten erhalten, wenn man eine Acycloinkondensation mit Bernsteinsäurediethylester (27) und Natrium in Gegenwart von Chlortrimethylsilan durchführt[29]. (Gl. 22)

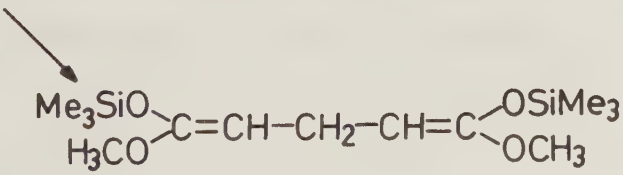


27

Gl. 22

Dieses Verfahren ist auch bei vielen anderen Dicarbonsäureestern erfolgreich, jedoch entsteht aus cis-Cyclopropandicarbonsäureester (28) kein Bicyclopentansystem, sondern ein offenkettiges Produkt 29 [30] (Gl. 23)

28



29

Gl. 23

4.7. Bicyclopenten (31) (="Hausen")

Ein weiterer Zugang in das Bicyclo[2.1.0]pentansystem bietet sich durch photochemische Umlagerung des Cyclopentadiens (30) an. Dabei entsteht Bicyclopenten (31) [31]. Ein eindeutiger Strukturbeweis gelang durch Reduktion mit Diimin zum Bicyclo[2.1.0]pentan (3). (Gl. 24)

30 31 3

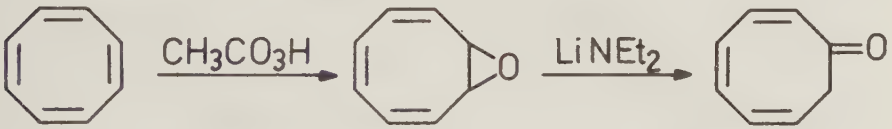
Gl. 24

Die Rückreaktion des Bicyclopentens (31) zum Cyclopentadien (30) erfolgt sehr leicht in einem disrotatorischen Vorgang[32], wobei die Aktivierungsenergie bei 20 °C 26,9 kcal/Mol (113,0 kJ/Mol) beträgt.
In verdünnter CCl_4-Lösung hat Bicyclopenten (31) eine Halbwertszeit von etwa zwei Stunden.

5. Oxidation von Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43)

5.1. Darstellung der Ausgangsprodukte

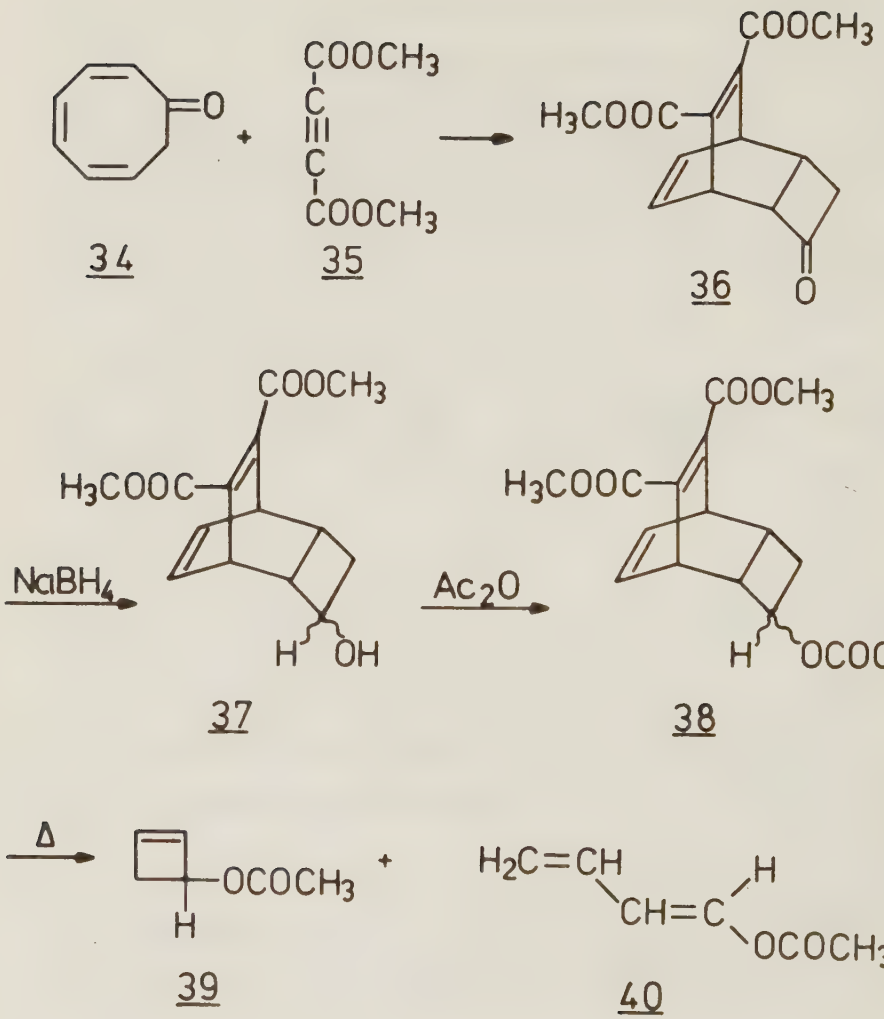
Cyclooctatrienon (34) wird durch Epoxidierung von Cyclooctatetraen (32) und basenkatalysierte Umlagerung des Epoxids 33 dargestellt[33]. (Gl. 25)
Für die Weiterverarbeitung wird es über sein Semicarbazon gereinigt.



32 33 34

Gl. 25

Ausgehend von dem Diels-Alder-Addukt 36 [34] aus Cyclooctatrienon (34) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (35) wird durch Reduktion mit Natriumborhydrid der Alkohol 37 synthetisiert. (Gl. 26)
Überführung in den Essigsäureester 38 und dessen thermische Spaltung ergibt ein Gemisch aus 3-Acetoxycyclobuten (39) und 1-Acetoxybutadien (40) [35].



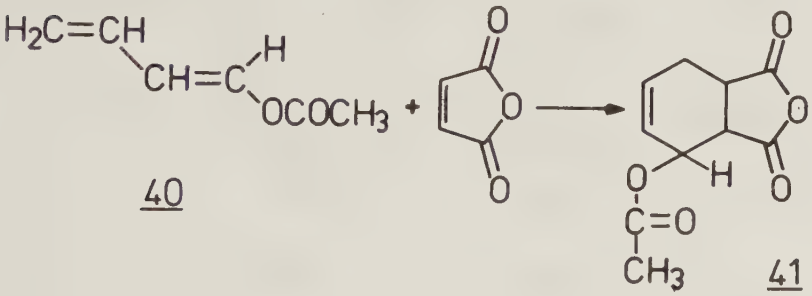
34 35 36

37 38

39 40

Gl. 26

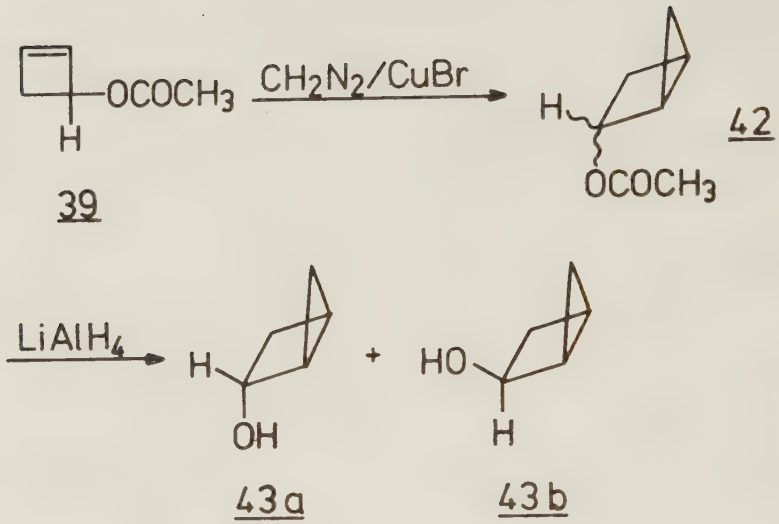
Das durch thermisch erlaubte Ringöffnung entstandene 1-Acetoxybutadien (40) wird aus dem Gemisch entfernt, indem men es mit Maleinsäureanhydrid in einer Diels-Alder-Reaktion umsetzt. (Gl. 27)
Das Addukt 41 kristallisiert und wird abfiltriert.



40 41

Gl. 27

3-Acetoxycyclobuten (39) wird mit Diazomethan und Kupfer-(I)bromid cyclopropaniert. Ein Versuch, diese Cyclopropanierung durch eine Simmons-Smith-Reaktion zu erreichen, gelang nicht.
Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid liefert die beiden isomeren Alkohole 43 a und 43 b [35]. (Gl. 28)

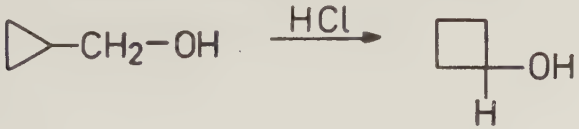


39 42 43a 43b

Gl. 28

Exo- (43 a) und endo-Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43 b) lassen sich durch präparative Gaschromatographie trennen und durch ihre ^{1}H-NMR-Spektren unterscheiden[36]. Für die Oxidationsversuche wurde jedoch immer das Isomerengemisch verwendet.

Das für Vorversuche benötigte Cyclobutanol (45) wird entsprechend Gl. 29 durch Erhitzen von Cyclopropylcarbinol (44) mit verdünnter Salzsäure in einer Homoallylringerweiterung dargestellt[37].



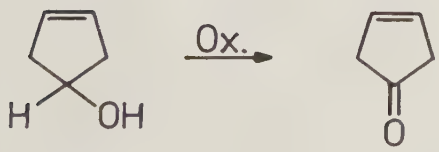
44 45

Gl. 29

Die beiden Ketone 2-Cyclopenten-1-on (22) und 3-Cyclopenten-1-on (23) erhält man leicht durch Oxidation der entsprechenden Alkohole 46 und 47 mit Pyridinchlorchromat. (Gl. 30)

46 22

Gl. 30



47 23

5.2. Schwierigkeiten bei der Oxidation

Viele Methoden sind für die Oxidation sekundärer Alkohole zu Ketonen beschrieben worden[38].
Eine starke Einschränkung muß aber wegen der erwähnten geringen Stabilität des Bicyclo[2.1.0]pentansystems gemacht werden, so daß nur besonders schonende Methoden für eine erfolgreiche Oxidation zum Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2 (5) in Frage kommen.
Alle Oxidatonsmethoden wurden zuerst am Testmolekül Cyclobutanol (45) durchgeführt. (Gl. 31)

45 1

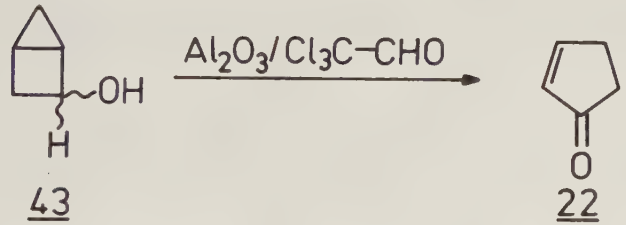
Gl. 31

5.3. Oxidation mit Chloral[39]

Chloral auf aktiviertem Aluminiumoxid wirkt als Hydrid-Akzeptor auf Alkohole oxidierend. Cyclobutanole, die sich im allgemeinen schwierig in die entsprechenden Ketone

überführen lassen, werden unter Ringerhaltung glatt oxidiert.

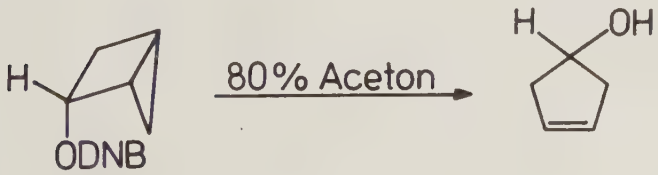
Bei der Anwendung auf das gespannte Bicyclo[2.1.0]-pentanol-2 (43) entsteht jedoch 2-Cyclopenten-1-on (22). (Gl. 32) Die Identifizierung gelingt leicht durch Vergleich der Gaschromatogramme und IR-Spektren mit authentischen Proben.



43 22

Gl. 32

Bei der Reaktion ist zu beobachten, daß der endo-Alkohol 43b bevorzugt reagiert. Dieses Verhalten läßt sich auch bei den 3,5-Dinitrobenzoaten feststellen, das endo-Isomere 48 lagert bei der Solvolyse leichter um[35]. (Gl. 33)

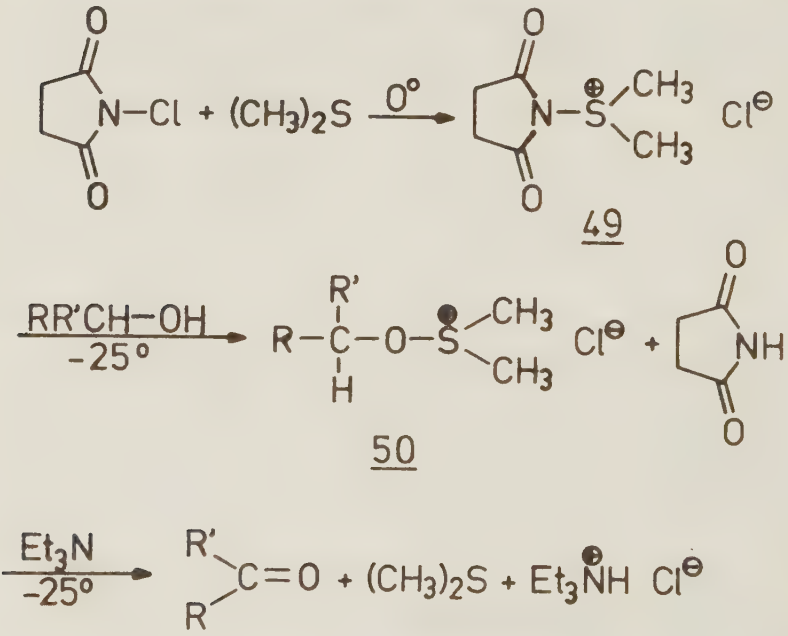


48 47 Gl. 33

5.4. Oxidation mit N-Chlorsuccinimid und Dimethylsulfid[40]

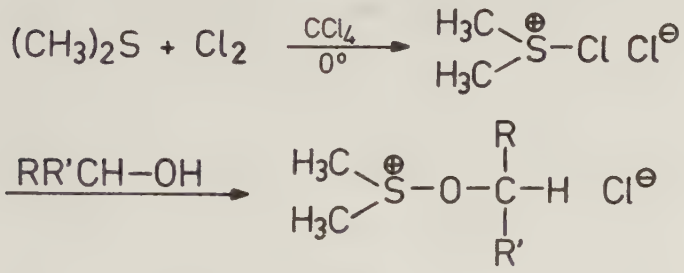
Mit diesen Reagenzien lassen sich sekundäre Alkohole bei -25 °C zu den Ketonen oxidieren.

N-Chlorsuccinimid bildet mit Dimethylsulfid ein Azasulfoniumsalz 49, das mit dem Alkohol zu einem Sulfoxoniumkomplex 50 reagiert. Bei der Zugabe von Triethylamin erhält man das Keton. (Gl. 34)



Gl. 34

Sulfoxoniumsalze dieser Form können auch aus den bekannten Komplexen der Form $R_2S^{\oplus}Hal\ Hal^{\ominus}$ hergestellt werden[42]. (Gl. 35)



Gl. 35

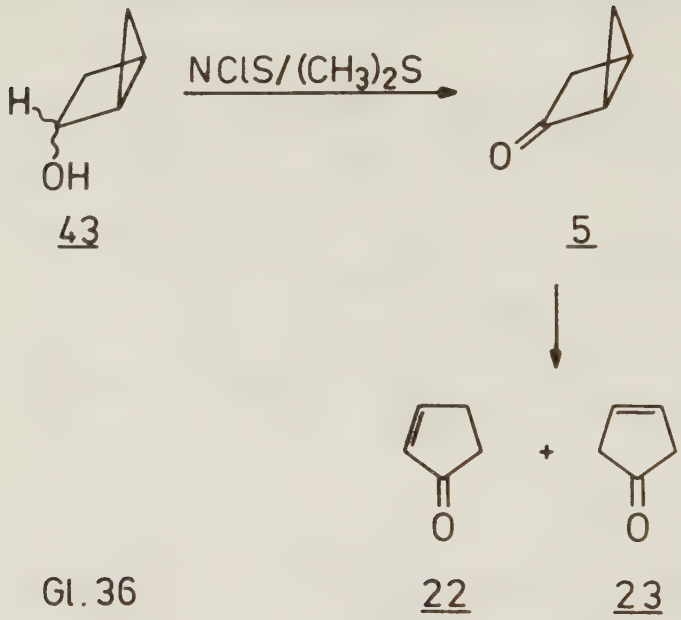
Die Halogenmethode hat aber den Nachteil der Bildung von HCl und damit von Nebenprodukten.

Die Oxidation von Cyclobutanol (45) gelingt mit hervorragender Ausbeute, jedoch entsteht bei der Oxidation von Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) nur sehr wenig Keton 5, worauf eine leichte Schulter im IR-Spektrum bei 1780 cm^{-1} hinweist. Auch die GC-MS-Untersuchung zeigt ein Produkt mit der Masse 82 und einer Retentionszeit, die sich von der der Isomeren Ketone 22 und 23 unterscheidet.

Im Reaktionsgemisch liegen aber vor allem die beiden Cyclopentenone 22 und 23 vor. (Gl. 36)

Daraus kann man auf die vorhergegangene Bildung des

bicyclischen Ketons 5 schließen.



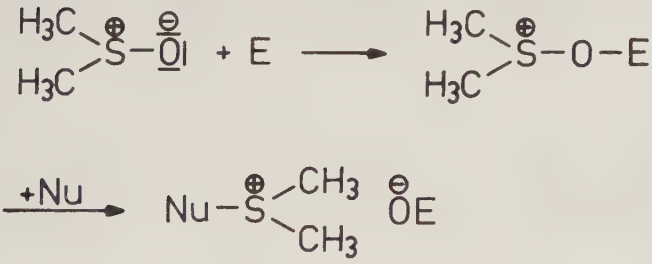
43 5

Gl. 36 22 23

Bei dieser Umlagerung des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) muß man die saure Katalyse des bei der Reaktion entstehenden Triethylammoniumhydrochlorids annehmen. (Mechanismus siehe Gl. 59, S. 62)

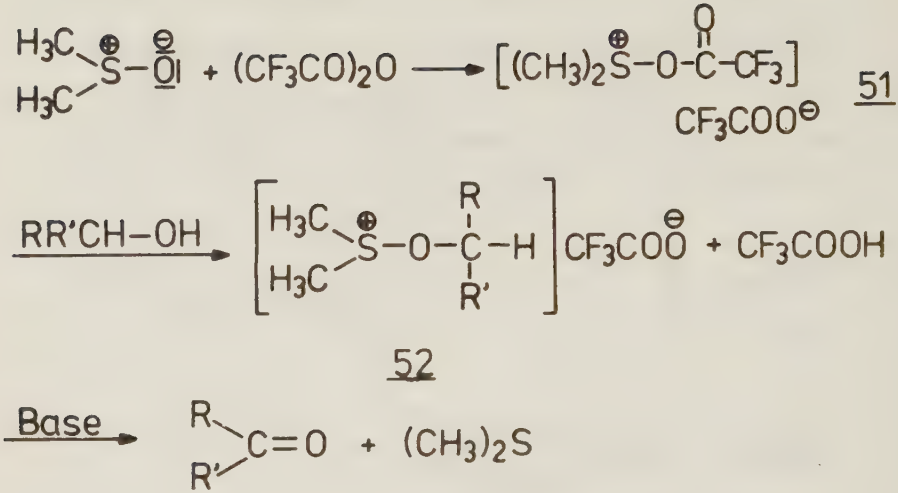
5.5. Oxidation mit aktiviertem Dimethylsulfoxid[43]

Dimethylsulfoxid geht Reaktionen ein, in denen am Schwefelatom ein nucleophiler Angriff stattfindet. Ein vorhergehender Angriff eines Elektrophils am Sauerstoff aktiviert das DMSO stark für solche Reaktionen. (Gl. 37)



Gl. 37

Für die Oxidation von Alkoholen ist eine Reihe von Elektrophilen gut geeignet, z. B. Trifluoracetanhydrid, Acetanhydrid, Thionylchlorid, Schwefeltrioxid/Pyridin u. a. Trifluoracetanhydrid reagiert mit Dimethylsulfoxid zunächst zu dem Acetoxydimethylsulfoniumacetat 51, das mit dem Alkohol ein Alkoxydimethylsulfoniumacetat 52 bildet. Bei Zugabe von Base erhält man dann die Carbonylverbindung und Dimethylsulfid[44]. (Gl. 38)



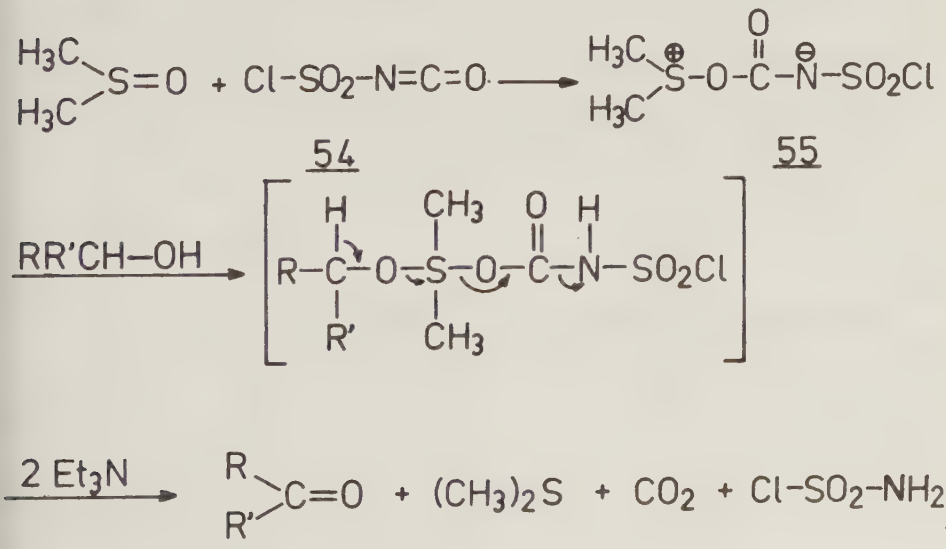
Gl.38

Cyclische Alkohole können mit dieser Methode in meist guten Ausbeuten oxidiert werden[45], darunter auch Cyclobutanol (45). In manchen Fällen bildet sich jedoch ein hoher Anteil an Trifluoressigsäureester.

Bei der Oxidation von Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) tritt im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches eine starke Bande bei 1780 cm^{-1} auf. Diese Lage ist hier aber nicht für Vierringketone spezifisch, da die Trifluoressigsäureester bei der gleichen Wellenzahl absorbieren. Das Keton kann gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden.

Kleinste Spuren von Feuchtigkeit setzen aus dem Anhydrid die Säure frei und katalysieren so die Zersetzung des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5).

Auch mit Chlorsulfonylisocyanat (54) kann Dimethylsulfoxid aktiviert werden[46]. Es bildet sich zuerst ein Zwitterion 55, das bei -78 °C mit Alkoholen reagiert. (Bei Erwärmung verliert es CO_2.) Die Carbonylverbindung wird ebenfalls durch Base freigesetzt. (Gl. 39)

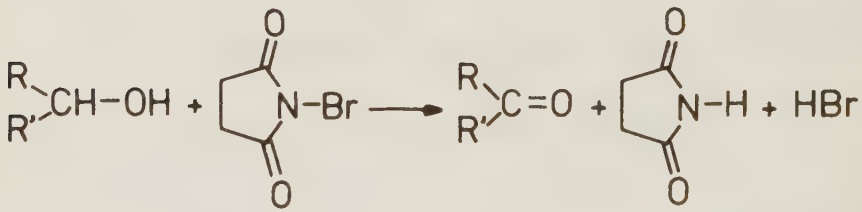


Gl. 39

Der Versuch, auf diese Art Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) zu synthetisieren, mißlingt ebenfalls. Das Keton 5 ist durch Gaschromatographie und IR-Spektroskopie nicht nachweisbar. Im Reaktionsgemisch liegen noch große Mengen vom unumgesetzten Alkohol 43 vor.

5.6. Oxidation mit N-Bromsuccinimid und Pyridin[47]

Sekundäre Alkohole lassen sich mit N-Bromsuccinimid zu den entsprechenden Ketonen oxidieren. Durch Weiterreaktion mit NBS entstehen allerdings oft α-Bromketone. Das läßt sich vermeiden, indem man z. B. Pyridin zusetzt, um den entstehenden Bromwasserstoff zu binden[48].



Gl. 40

Bei Anwendung der in Gl. 40 gezeigten Methode auf Cyclobutanol (45) wird dieses zu etwa 70 % zu Cyclobutanon (1) umgesetzt, bei Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) ist kein Keton 5 nachweisbar. Das ist zunächst erstaunlich, doch beschreiben neuere Arbeiten[49] die Ringspaltung von α-Cyclopropylketonen mit Pyridiniumsalzen.

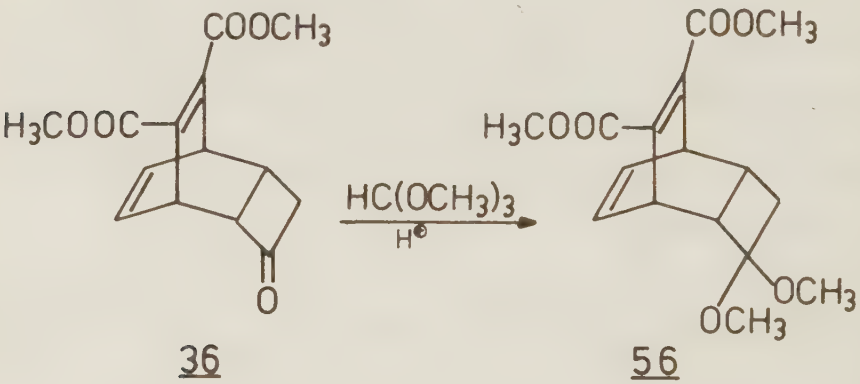
5.7. Diskussion der Oxidationsreaktionen

Wie später noch ausführlich besprochen wird, lagert sich das Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) sehr leicht sowohl säurekatalysiert als auch thermisch um.
Alle Oxidationsmethoden, bei denen Spuren von Protonsäuren oder Lewissäuren auftreten, sind daher für dieses System nicht geeignet, ebensowenig Methoden, die zu hohe Temperaturen erfordern. Am Modellsystem Cyclobutanol (45) waren die beschriebenen Oxidationsreaktionen erfolgreich. Das Mißlingen am bicyclischen System 43 kann mit der starken Zunahme der Ringspannung beim Übergang von sp^3- zu sp^2-Hybridisierung erklärt werden. Die höhere Ringspannung bedingt eine ebenfalls höhere Aktivierungsenergie.

6. Ketalspaltung

6.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

Aus dem tricyclischen Keton 36 (Darstellung nach Gl. 25, S. 23 und Gl. 26, S. 24) kann mit Orthoameisensäureester in guten Ausbeuten das Dimethylketal 56 hergestellt werden. (Gl. 41)
Dieser Syntheseweg zum Cyclobutenondimethylketal (6) wird von Vogel und Hasse[11] beschrieben.



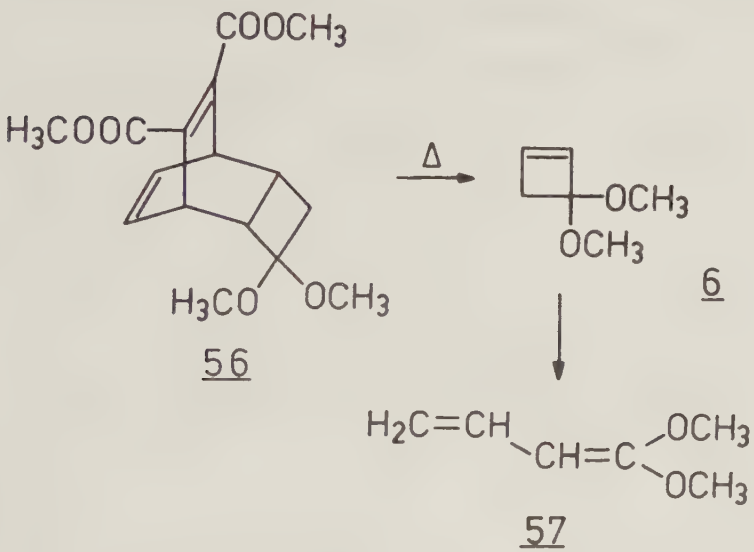
36 56

Gl. 41

6.1.1. Die Pyrolyse des Ketals 56

Die Retro-Diels-Alder-Reaktion des tricyclischen Ketals 56 erfordert Temperaturen zwischen 175 und 190 °C. Bei der Destillation des Cyclobutenondimethylketals (6) wird ein

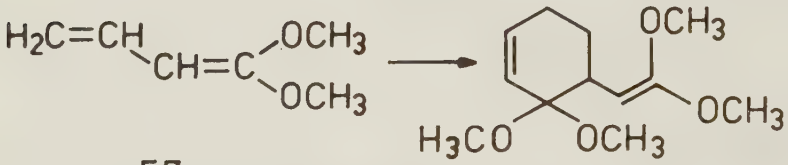
Nebenprodukt vom Siedepunkt Kp_{50} = 68 °C erhalten. Die spektroskopische Untersuchung (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR, MS) zeigt die Struktur eines Vinylketenacetals 57. (Gl. 42)



Gl. 42

Seine Bildung kann durch eine thermisch erlaubte Ringöffnung am Cyclobutensystem erklärt werden.
Diese konrotatorisch verlaufenden Umlagerungen sind an vielen Cyclobutensystemen beobachtet und gut untersucht worden[50].
Das Vinylketendimethylacetal (57) ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die leicht polymerisiert.

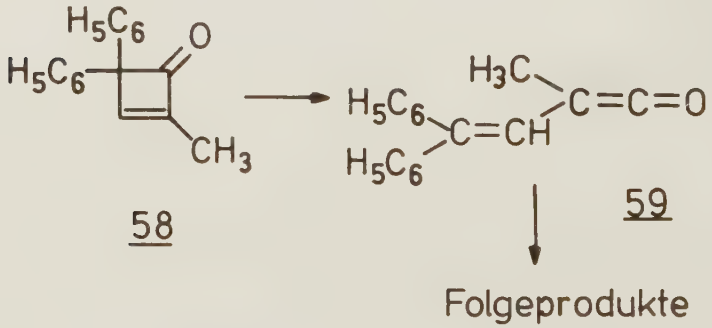
Entsprechend Gl. 43 kann dabei zunächst eine Diels-Alder-Reaktion von 57 mit sich selbst angenommen werden.



57

Gl. 43

Substituierte Vinylketene 59 selbst sind bekannt und lassen sich aus den entsprechenden substituierten Cyclobutenonen 58 erhalten[51]. (Gl. 44)



58

59

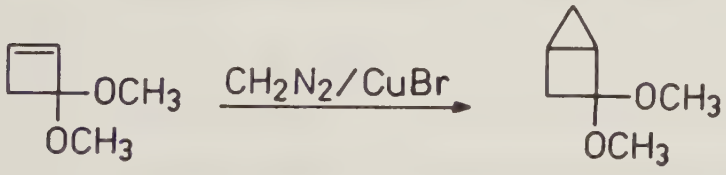
Folgeprodukte

Gl. 44

Der Nachweis der wenig stabilen Verbindungen gelingt durch Abfangreaktionen mit Nucleophilen[52]. Man erhält z. B. beim Erhitzen der substituierten Cyclobutenone mit Anilin auf 100 °C die entsprechenden Säureanilide[53].

6.1.2. Carbenaddition

Versuche, die Cyclopropanierung des Cyclobutenondimethylketals (6) nach der eleganten Methode von Simmons und Smith[54] durchzuführen, scheiterten[55].
Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal (60) wird deshalb durch Carbenaddition hergestellt[55,56]. (Gl. 45)
Das Carben erhält man durch katalytische Zersetzung von Diazomethan mit Kupfer(I)chlorid oder -bromid[57].



6 60

Gl.45

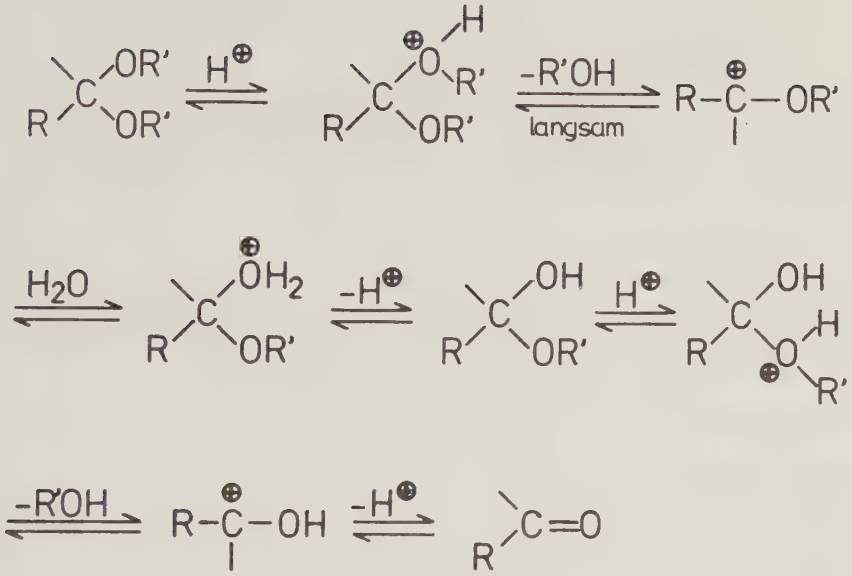
Aus N-Nitrosomethylharnstoff wird Diazomethan hergestellt und mit einem Stickstoffstrom durch die Lösung des Cyclobutenondimethylketals (6) in abs. Ether geleitet. Von Zeit zu Zeit muß der Katalysator erneuert werden.

Die Ausbeute ist niedrig, nach etwa 48-stündigem Einleiten von Diazomethan kann das bicyclische Ketal 60 in 14-prozentiger Ausbeute isoliert werden.
Zur Reinigung wird über eine Mikrospaltrohrkolonne destilliert.

6.2. Möglichkeiten der Ketalspaltung an empfindlichen Systemen

6.2.1. Ketalspaltung durch verdünnte Säuren

Normale Ether R-O-R' sind schwer zu spalten, Ketale und Orthoester dagegen leicht. Der Grund ist die Resonanzstabilisierung des Carbeniumions vom Typ $R\text{-}O\text{-}C^{\oplus}$-. Deshalb verläuft die Reaktion nach einem S_N1-Mechanismus[58]. (Gl. 46)
Etwas schonender als mit Mineralsäuren läßt sich die Spaltung mit organischen Säuren (Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure) durchführen. Auch saure Ionenaustauscher können Verwendung finden.



Gl. 46

Der vorstehende Mechanismus wurde durch viele Untersuchungen gesichert[59]: Isotopeneffekt, Retention bei optisch aktiven R'OH, Hydrolysegeschwindigkeit, Abfangen des Carbeniumions.

6.2.2. Schwierigkeiten bei der Spaltung des Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2-dimethylketals (60)

Die leichte und schonende Spaltung des Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2-dimethylketals (60) erschweren vor allem zwei Faktoren.

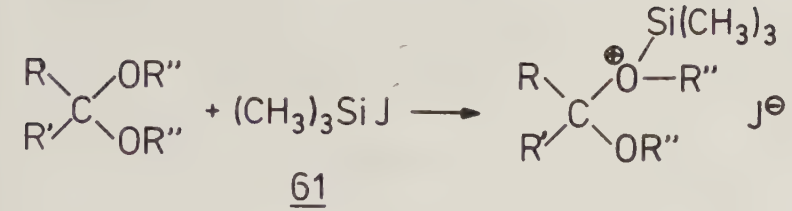
a) Zunahme der Ringspannung: Die äußerst schnelle und leichte Bildung von Hydrat und Ketal beim Cyclopropanon wird mit der damit verbundenen Abnahme der Ringspannung erklärt. Dementsprechend ist die Spaltung zum Cyclopropanon sehr erschwert oder unmöglich[60]. In geringerem Maß muß die gleiche Überlegung auch für Vierringketone angestellt werden.

b) Sauer katalysierte Umlagerung des Ketons 5: Die Umlagerung des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-Systems zum Cyclopentenon-3-System unter dem Einfluß von Säuren wurde schon mehrfach beobachtet[55,21]. Daher sind die Möglichkeiten, Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) durch Spaltung seines Dimethylketals 60 zu erhalten, stark eingeschränkt.

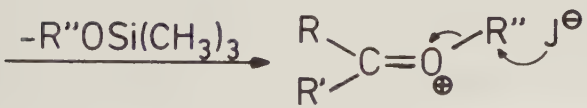
6.2.3. Ketalspaltung mit Jodtrimethylsilan (61)

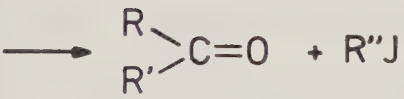
Eine Methode, Ketale ohne Säurekatalyse zu spalten, beschreiben Jung, Andrus und Ornstein[61]. Wenn man ein Ketal in Methylenchlorid oder Chloroform mit dem Elektrophil Jodtrimethylsilan (61) behandelt, wird es rasch

zum Keton oder Aldehyd umgesetzt. (Gl. 47)



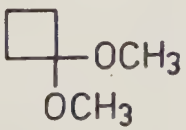
61





Gl. 47

Da Jodtrimethylsilan (61) aufgrund der leichten Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit immer Spuren von Jodwasserstoff enthält, wird das Lösungsmittel mit Propen gesättigt. Einige Cyclobutanone erfahren allerdings leicht eine Ringöffnung zu β-Jodketonen[62].
Bei einem Versuch, Cyclobutanondimethylketal (62) mit Jodtrimethylsilan (61) zu spalten, trat keine Umsetzung ein.



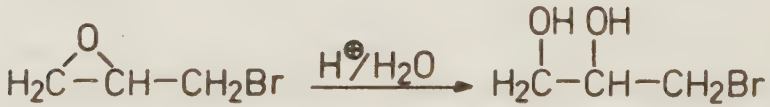
62

6.2.4. Ketalspaltung mit Phosphortrijodid

Denis und Krief[63] beschreiben eine Methode zur Spaltung von Ketalen mit PJ_3 und P_2J_4. Das Verfahren arbeitet ebenfalls in nichtwäßrigen Medien. Sehr fraglich ist aber die Anwendbarkeit auf das hochempindliche Molekül des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5), da Spuren von Feuchtigkeit aus den Jodiden Säure freisetzen und die Umlagerung katalysieren.

6.2.5. Brommethylethylenketale

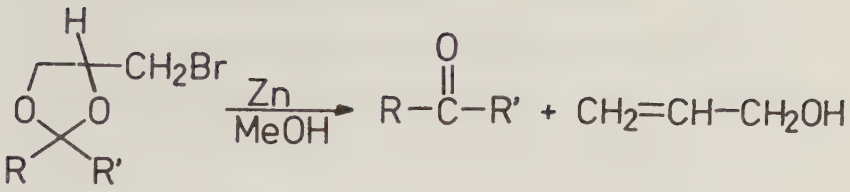
Carbonylgruppen in säureempfindlichen Molekülen können mit 1,2-Dihydroxy-3-brompropan (64) reversibel blockiert werden[64]. Dieses Glykol ist aus Epibromhydrin (63) leicht zugänglich[65]. (Gl. 48)



63 64

Gl.48

Die Brommethylethylenketale können mit metallischem Zink wieder gespalten werden. (Gl. 49)

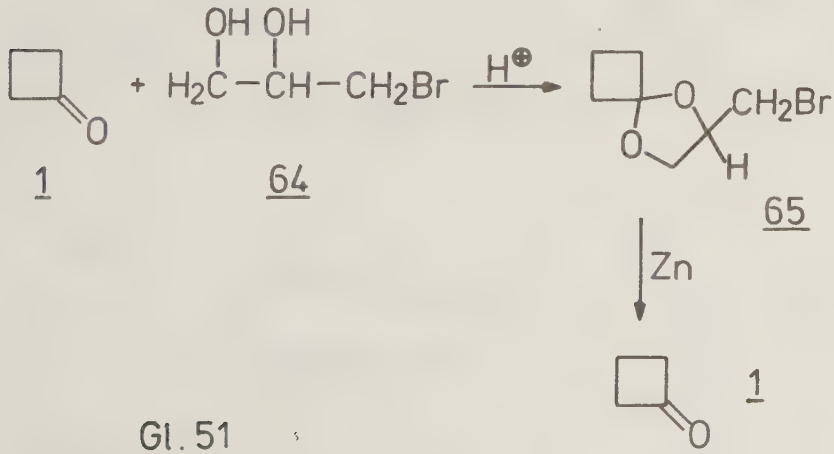


Gl.49

Die Reaktion verläuft als reduktive Eliminierung von β-Bromethern[66]. (Gl. 50) Außer Zink kommen noch andere Metalle zur Spaltung in Frage.

Gl.50

Die Darstellung des Testmoleküls 65 aus Cyclobutanon (1) gelingt glatt, ebenso seine Spaltung. (Gl. 51)



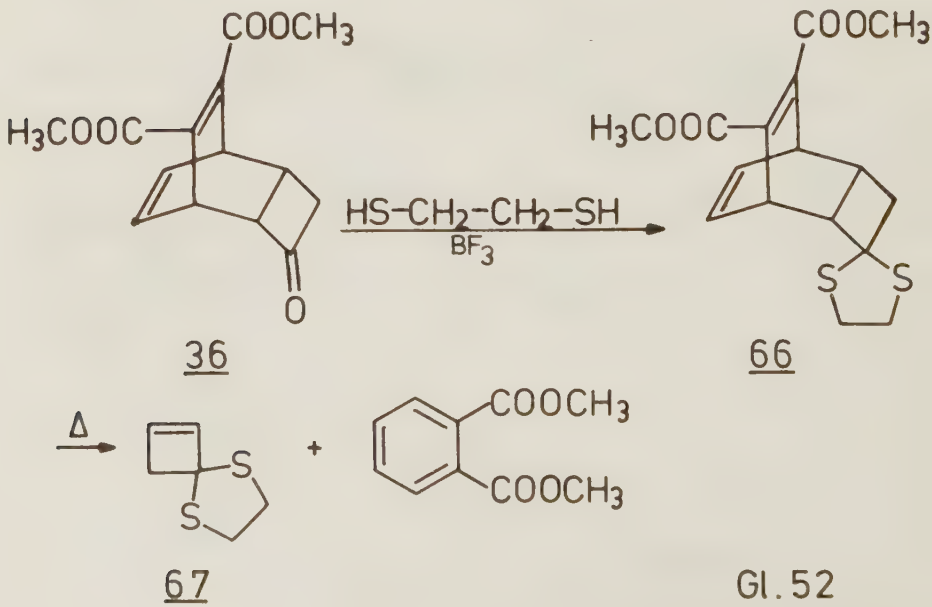
Gl.51

Zweifelhaft ist allerdings, ob sich diese Methode auf die Synthese des entsprechenden Cyclobutenonketals übertragen läßt. Bei der erforderlichen hohen Temperatur der Retro-Diels-Alder-Reaktion ist mit Zersetzung bzw. Eliminierungen zu rechnen.
Die bei der Ketalspaltung entstehenden Metallhalogenide sind Lewissäuren und diese katalysieren die Umlagerung des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5).

6.3. Thioketale

6.3.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

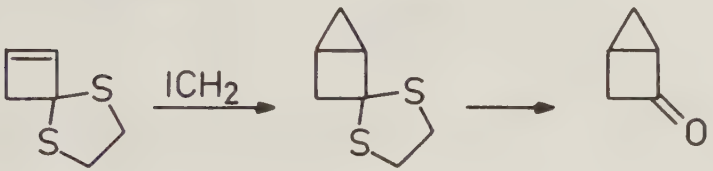
Eine Abwandlung der Synthese des Cyclobutenondimethylketals (6) sollte zu Cyclobutenonethylenthioketal (67) führen. (Gl. 52)



36 66 67

Gl. 52

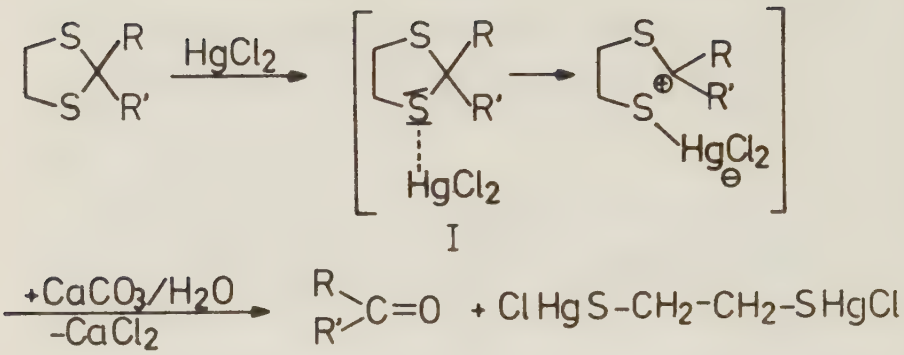
Nach einer Carbenaddition könnte das Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2-ethylenthioketal (68) unter neutralen Bedingungen zum Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2 (5) gespalten werden. (Gl. 53)



67 68 5

Gl. 53

Die Grundlagen dafür bilden die Arbeiten von Corey und Seebach[67] über die Hydrolyse von 1,3-Dithianen.
Bei dieser Umsetzung entsteht zunächst ein Komplex (I) mit dem Quecksilber(II)chlorid, das im folgenden Schritt als Lewis-Säure wirkt und eine S-C-Bindung spaltet[67c]. (Gl. 54)
Die Gegenwart von Quecksilber(II)oxid oder Calcium-carbonat verhindert die Entstehung von HCl.

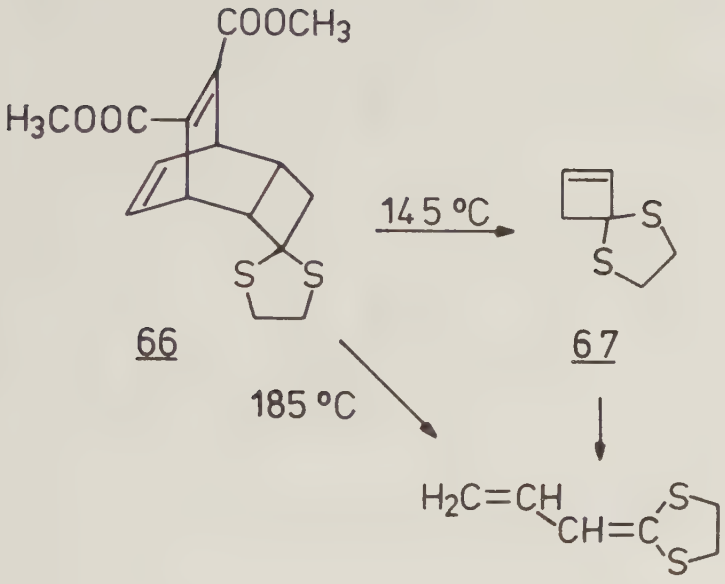


Gl. 54

In der praktischen Durchführung kann das Thioketal des tricyclischen Ketons 66 mit guter Ausbeute dargestellt werden. Dazu wird das Keton 36 mit Ethandithiol bei 0 - 5 °C unter der katalytischen Wirkung von Bortrifluorid-Etherat umgesetzt[68].

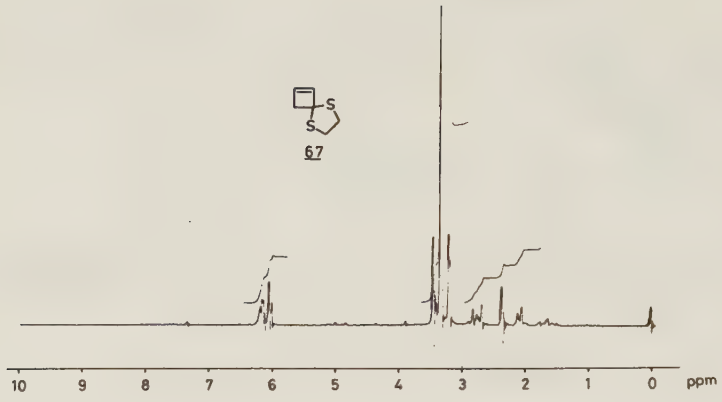
6.3.2. Die Pyrolyse des Thioketals 66

Es hängt sehr stark von den Reaktionsbedingungen ab, welches Produkt bei der Retro-Diels-Alder-Reaktion des Thioketals 66 entsteht. (Gl. 55)

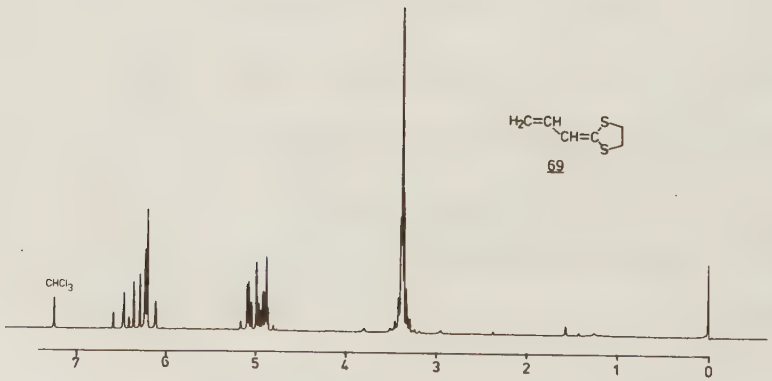


Gl. 55

Bei 185 °C erhält man ausschließlich Vinylketen-Ethylen-thioketal (69). Die Reaktion beginnt bei 145 °C, und in einem schmalen Temperaturbereich kann man in kleinen Mengen das Cyclobutenon-Ethylenthioketal (67) erzeugen. Die thermische Ringöffnung zum entsprechenden Butadien geht bei diesem Thioketal 67 offensichtlich viel leichter als bei Cyclobutenondimethylketal (6).
Die beiden Produkte 67 und 69 unterscheiden sich significant in ihren ^{1}H-NMR-Spektren.



^{1}H-NMR-Spektrum von Cyclobutenon-Ethylenthioketal (67)



^{1}H-NMR-Spektrum von Vinylketen-Ethylenthioketal (69)

Außer den Thioketal-Ringprotonen zeigt das Vinylketen-derivat 69 nur Signale im Bereich olefinischer Protonen: Ein Multiplett bei 5,0 ppm, das von der endständigen $=CH_2$-Gruppe herrührt und ein Multiplett bei 6,3 ppm von der Gruppierung =CH-CH= .
Demgegenüber zeigt das Cyclobutenderivat 67 bei 2,3 ppm das Signal der gesättigten Protonen im Cyclobutenring. Auch das off-resonance-entkoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum von 67 gibt hier einen klaren Beweis. Das Signal von C^4 ist zu einem Triplett aufgespalten.
Die beiden Produkte 67 und 69 können chromatographisch gereinigt werden. Bei dem Ringöffnungsprodukt 69 handelt es sich um eine übelriechende Flüssigkeit, die sehr leicht zu einem gelben Harz polymerisiert.
Die außerordentlich geringe Ausbeute an Cyclobutenon-Ethylenthioketal (67) verhindert ein präparatives Weiterarbeiten.

6.4. Feuchtes Kieselgel zur Ketalspaltung

Bei der Chromatographie von Acetalen auf Kieselgel oder Aluminiumoxid wurde gelegentlich partielle Hydrolyse beobachtet[69]. Mit Wasser belegtes Kieselgel kann nun dazu verwendet werden, mit guten Ausbeuten Ketale zu spalten[70]. Einige Vorteile dieser Arbeitsweise sollen herausgestellt werden:

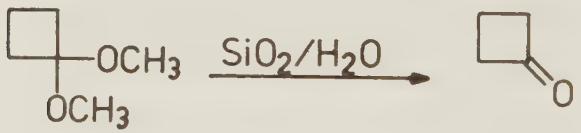
a) Die Reaktion läßt sich sehr einfach durchführen und aufarbeiten.

b) Selektive Deketalisierungen sind möglich.

c) Gute Ausbeuten und reine Carbonylverbindungen werden erhalten.

d) Ketale von säureempfindlichen Carbonylverbindungen werden so schonend gespalten, daß sich diese Verbindungen nicht weiter zersetzen.

Die Spaltung von Cyclobutanondimethylketal (62) auf feuchtem Kieselgel gelingt mit 90-prozentiger Ausbeute durch dreistündiges Rühren bei Raumtemperatur. (Gl. 56)



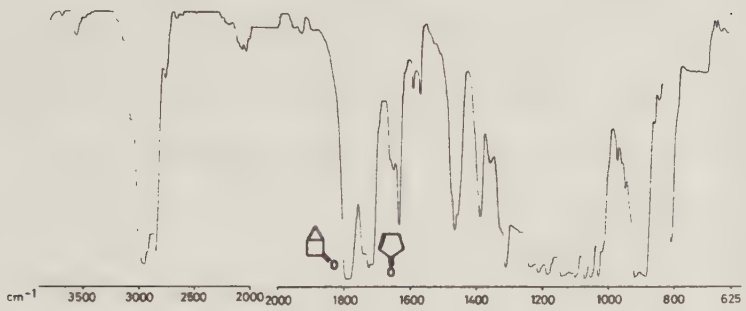
62 1

Gl.56

6.5. Die Spaltung des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketals (60)

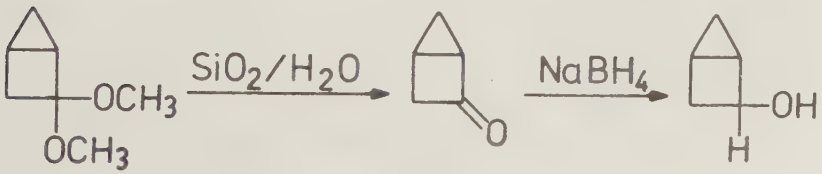
Die gleiche Methode ist nun auch bei dem Bicyclo[2.1.0]-dimethylketal (60) erfolgreich. (Gl. 57). Das IR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt die für Vierringketone

charakteristische Bande bei 1780 cm^{-1}.



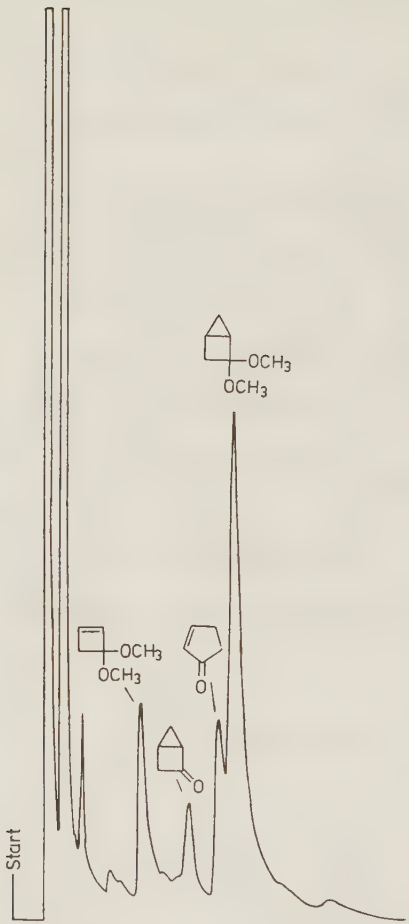
IR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Spaltung von 60 auf Kieselgel.

Durch fünfstündiges Rühren bei Raumtemperatur wird jedoch nur sehr wenig umgesetzt. Etwas höhere Umsetzungsraten erzielt man durch Deketalisierung auf einer kleinen Chromatographiesäule mit feuchtem Kieselgel.



60 5 43

Gl.57



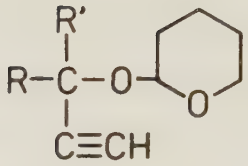
Ein für die Ketalspaltung von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal (60) typisches Gaschromatogramm zeigt die Abbildung. Ein Anteil Cyclobutenondimethylketal (6) war in Verbindung 60 noch als Verunreinigung enthalten.

Durch Reduktion des Ketons 5 mit Natriumborhydrid bei 0 °C erhält man aus dem Reaktionsgemisch eindeutig Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) als Isomerengemisch, das sich durch Vergleichs- und Mischspritze gaschromatographisch identifizieren läßt. (Gl. 57).

Ketale reagieren sowohl mit Natriumborhydrid als auch mit Lithiumaluminiumhydrid nicht[71], sie dienen zum Schutz der Carbonylgruppe bei Reaktionen mit komplexen Hydriden. Deshalb kann diese Reaktionsfolge trotz eines Gehalts an unumgesetztem Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal (60) als Strukturbeweis dienen.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Reinigung des rohen Ketons 5 bereitet außerordentliche Schwierigkeiten. Der Versuch einer Isolierung von 5 durch präparative Gaschromatographie gelang nicht, weil der Trägergasstrom das offensichtlich sehr flüchtige Keton 5 aus der Kühlfalle vertrieb.

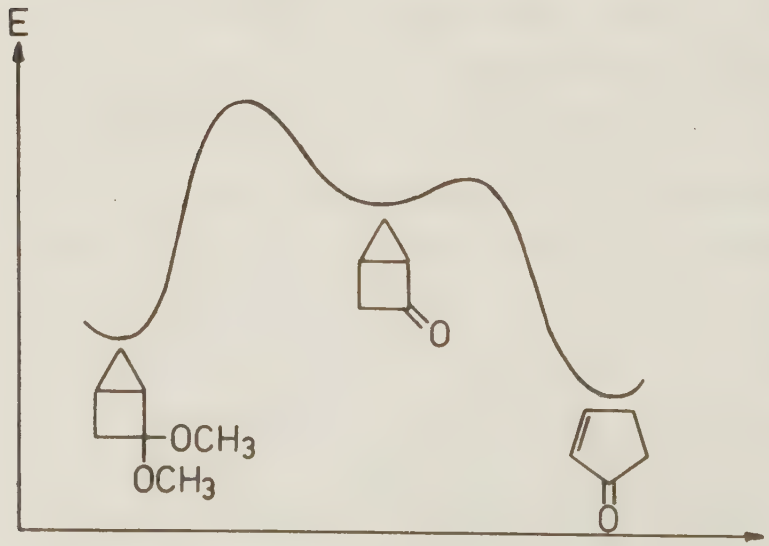
Zum Trocknen der organischen Phase darf auch kein Magnesiumsulfat verwendet werden, weil dieses noch genügend acid ist, die Umlagerung des Bicyclopentanon-2 (5) zum 2-Cyclopenten-1-on (22) zu katalysieren. Magnesiumsulfat ist z. B. auch geeignet, Ketale zu spalten. So gelingen selektive Deketalisierungen an Steroidsystemen durch Schütteln mit $MgSO_4$ in nassem Benzol[69] oder Spaltung von Tetrahydropyranylverbindungen vom Typ 70.



70

6.6. Diskussion der Deketalisierungsreaktion

Die sehr leicht erfolgende Umlagerung des Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2 (5) als Folgereaktion bei der Deketalisierung kann durch ein Energiediagramm erläutert werden[73].



Eine hohe Aktivierungsenergie muß aufgewendet werden, um das sp^3-hybridisierte C-Atom des Ketals gegen die anwachsende Ringspannung in ein sp^2-hybridisiertes Carbonyl-C-Atom zu überführen. Vom höchsten Punkt der Reaktionskoordinate her bringt das System eine hohe Überschußenergie mit. Ein kleines Molekül wie das Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) kann diese Energie nicht inter verteilen und durchrollt die Energiemulde in einem Zug. Ein großes Molekül bleibt auch in einer flachen Energiemulde zunächst einmal liegen, weil es die Überschußenergie auf zahlreiche Schwingungen verteilen kann. In der Energie-"Berg- und Talbahn" kann man ein kleines Molekül mit einer Stahlkugel vergleichen, ein großes Molekül eher mit einer Teigkugel.

7. Eigenschaften des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5)

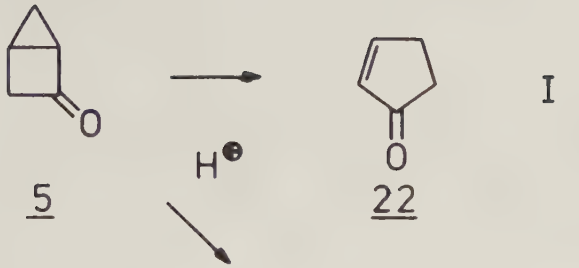
Die Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der Reaktionsansätze zeigen einige wesentliche Eigenschaften des stark gespannten Ketons 5 auf.

7.1. Flüchtigkeit

Die außerordentlich hohe Flüchtigkeit des Cyclobutanons (1) ist bekannt, die des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) ist kaum geringer einzuschätzen. So muß bei der Abtrennung des Lösungsmittels damit gerechnet werden, daß ein großer Teil des Ketons 5 bereits mitverdampft. Ähnlich wie Cyclobutanon (1) ist auch Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2 (5) wasserlöslich.

7.2. Umlagerung mit sauren Katalysatoren

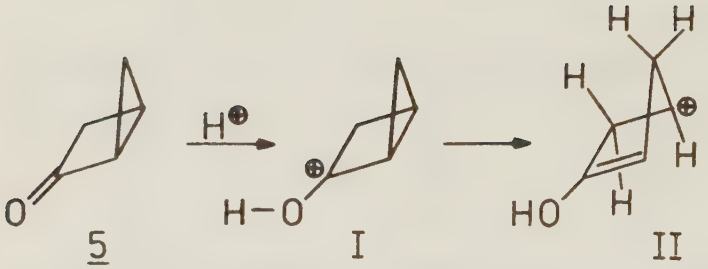
Durch geringste Spuren von Proton- oder Lewis-Säuren wird das Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) zu 2-Cyclopenten-1-on (22) bzw. 3-Cyclopenten-1-on (23) umgelagert. (Gl. 58) Eindeutig bevorzugt ist Reaktion I.

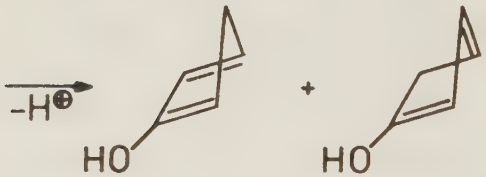


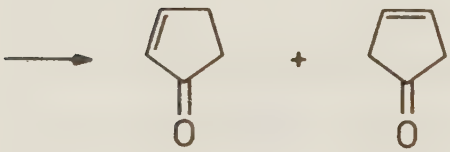
5 22 23

Gl.58

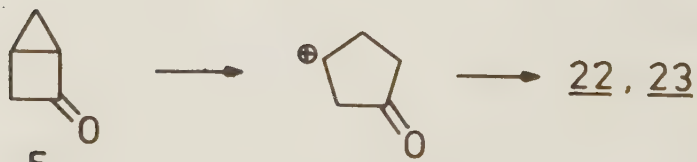
Man hat hier zuerst mit der Anlagerung eines Protons am Carbonylsauerstoff zu rechnen. Das entstehende Carbeniumion (I in Gl. 59) lagert sich dann unter Spaltung der gespannten Bindung C^1 - C^4 um.
Das Carbeniumion II kann sich nach zwei Richtungen hin stabilisieren, je nachdem, ob das Proton von C^3 oder von C^5 abgespalten wird. Das stabilere Produkt ist das konjugierte Keton 22.







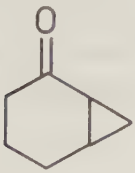
22 23 Gl.59



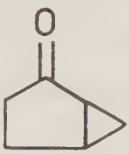
Gl.60

Eine Anlagerung des Protons an einem Brückenkopf-C-Atom würde nach Gl. 60 zu den gleichen Produkten führen.
Die leichtigkeit der Umlagerung hat ihre Ursache im praktisch völligen Abbau der Ringspannung und der durch die Katalysatorwirkung erniedrigten Aktivierungsenergie.

Säurekatalysierte Umlagerungen am Bicyclo[4.1.0]heptanon-2-System (71) und am Bicyclo[3.1.0]hexanon-2-System (72) sind aus der Literatur bekannt und zeigen die erwarteten Dreiringöffnungen[74,75].

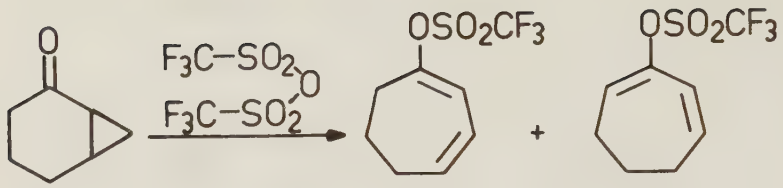


71



72

Solche Homoallylringerweiterungen können auch mit anderen angreifenden Elektrophilen hervorgerufen werden. Die Reaktion von Bicyclo[4.1.0]heptanon-2 (71) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid führt über einen analogen Mechanismus zu einem Gemisch zweier Siebenring-Trifluormethansulfonsäureester[76]. (73 und 74 in Gl. 61).

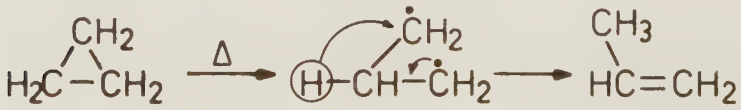


71 73 74

Gl.61

7.3. Thermische Umlagerung von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5)

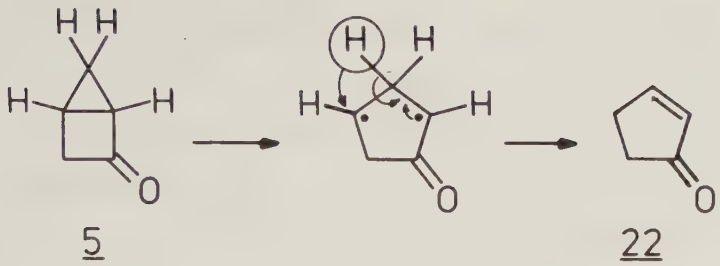
Cyclopropan (75) lagert sich thermisch zu Propen (76) um. Dabei wird eine Diradikalzwischenstufe durchlaufen[77]. (Gl. 62)



75 76

Gl. 62

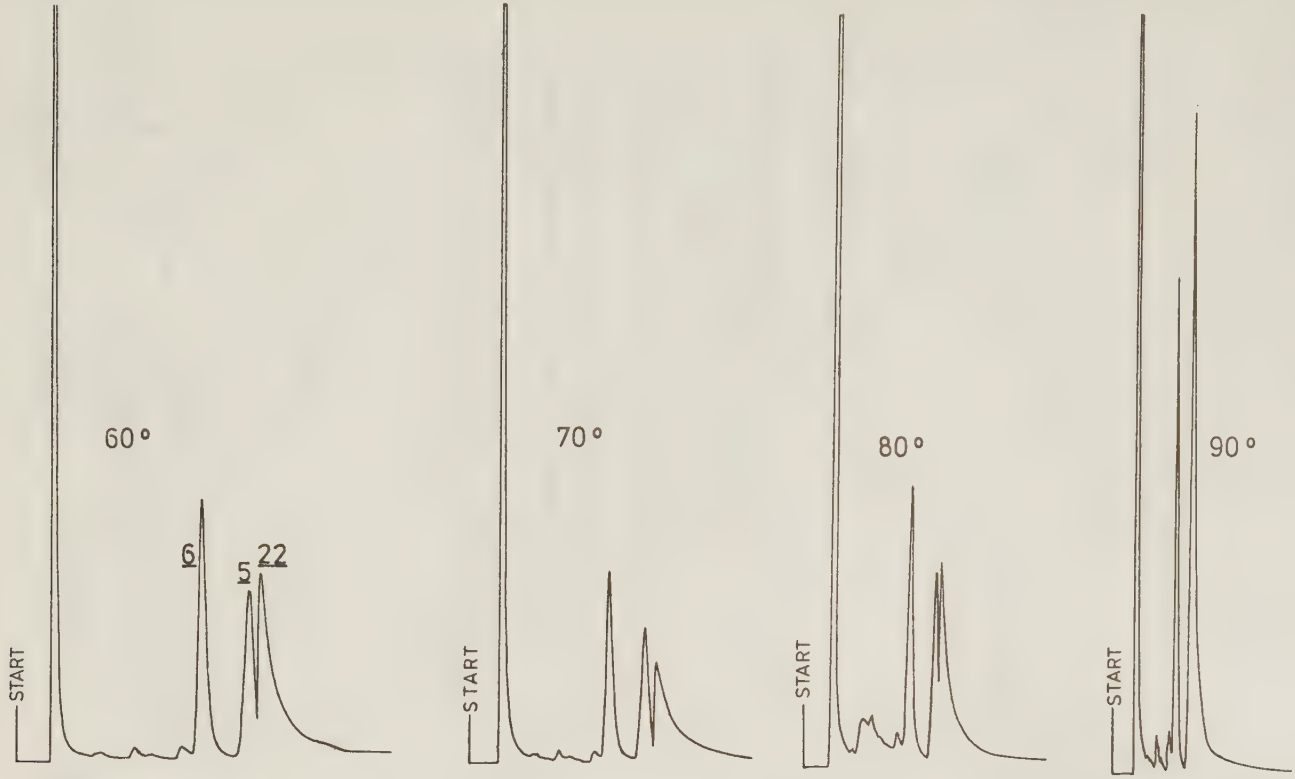
Auch die Umlagerung des Bicyclo[2.1.0]pentansystems kann über einen radikalischen Mechanismus erklärt werden. (Gl. 63)



5 22

Gl. 63

Diese Umlagerung konnte analytisch verfolgt werden. Ein Gemisch der beiden Ketone 5 und 22 wurde bei verschiedenen Temperaturen gaschromatographisch untersucht. Die Abnahme des Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) zugunsten von 2-Cyclopenten-1-on (22) bei höherer Temperatur zeigte sich deutlich. So ist bei 90 °C Säulentemperatur das Produkt 5 ganz verschwunden. (Das Ketal 6 ist als Verunreinigung enthalten.)



Gaschromatogramme von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) bei verschiedenen Temperaturen

8. Experimenteller Teil

8.1. Vorbemerkungen

Es wurden folgende Geräte verwendet:

Gaschromatographie:

Geräte: Hewlett-Packard 5721 mit FID
Hewlett-Packard 5722 mit WLD
Carlo Erba 2301 Ac mit CT Programmer 220 als FID

Säulen: Gepackte Stahlsäulen, 2,5 m lang, 1/8" Durchmesser (analytisch) oder 1/4" (präparativ).
Trägermaterial Chromosorb PAW 60/80 oder 80/100, Gas-Chrom Q 80/100.
Stationäre Phasen: Carbowax 20 M, Silicon SE 30, Silicon OV 17, jeweils 10 % Belegung.

Kapillarsäulen aus Duran, Innendurchmesser 0,3 mm, 20 - 30 m Länge, Stationäre Phasen Silicon SE 30, Carbowax 20 M.

Als Trägergase fanden Stickstoff und Helium Anwendung. Zur Auswertung von Chromatogrammen stand ein Hewlett-Packard Integrator 3385 A zur Verfügung.

Massenspektroskopie:

AEI MS 9 und Varian MAT 711

IR-Spektroskopie:

Philips PYE UNICAM SP 1000

^{1}H-NMR-Spektroskopie:

Geräte: Varian EM 360 (60 MHz)
Bruker WP 80 (80 MHz)
Bruker WH 90 (90 MHz)

Lösungsmittel: CCl_4, $CDCl_3$.
Als Standard wurden entweder Tetramethylsilan (TMS) oder die Lösungsmittelsignale verwendet.
Die Angaben der NMR-Daten erfolgen in der Reihenfolge: Chemische Verschiebung in ppm (TMS = 0 ppm), Multiplizität des Signals (s, d, t, q, m), Integral (nH), und Zuordnung.

^{13}C-NMR-Spektroskopie:

Gerät: Bruker WP 80
Lösungsmittel und Standard: $CDCl_3$.

C,H,N-Analyse:
Carlo-Erba Elemental Analyzer 1104.

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

8.2. Synthesen

Cyclooctatetraenoxid (33)[33]

In einen Dreihalskolben werden 104 g (1,0 Mol) Cyclooctatetraen (32) gegeben und dazu läßt man unter Rühren 10 ml 40-prozentige Peressigsäure zutropfen. (Handelsübliche Peressigsäure enthält ca. 1 % Schwefelsäure, diese wird unmittelbar vor der Verwendung mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat pro 100 ml Peressigsäure neutralisiert.) Wenn die Reaktionstemperatur 29 °C erreicht hat, wird mit einem Wasserbad von 10 °C gekühlt und weitere Peressigsäure (10 ml pro Minute) zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 29 und 31 °C liegen soll (wichtig). Nachdem im Verlauf von etwa 25 Minuten 200 ml Peressigsäurelösung, d. h. 1,2 Mol zugetropft worden sind, rührt man bei der gleichen Temperatur weiter und bestimmt periodisch den Gehalt an Peressigsäure durch jodometrische Titration: 0,2 ml des Reaktionsgemisches werden mit 100 ml Wasser verdünnt, mit 10 ml 10 %-iger Kaliumjodidlösung ca. 15 Minuten stehen gelassen und mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Etwa 75 Minuten nach beendeter Zugabe sind etwa 1,15 Mol Peressigsäure verbraucht, das Reaktionsgemisch wird dann mit 1 l Wasser verdünnt und das sich abscheidende gelbe Öl dreimal mit je 250 ml Petrolether 30/50 ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden nacheinander zweimal mit je 120 ml Wasser, fünfmal mit je 50 ml 10 %-iger Natronlauge und dreimal mit je 120 ml

Wasser gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird konzentriert,indem man den Petrolether über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Die Vakuumdestillation des Epoxids wird hinter einem Schutzgitter durchgeführt.

$Kp._{5,5}$: 57 °C Ausbeute 36,0 g (30 % d. Th.)

IR (Film) 900 cm^{-1} (Epoxid)

NMR (CCl_4) 3,2 ppm (s, 2 H, Epoxidringprotonen)
5,6 - 6 ppm (breit, 6H, Ringprotonen)

Cyclooctatrienon (34) [33]

Die Luft in einem 2 l Dreihalskolben wird zunächst durch Stickstoff vertrieben. Dann gibt man 150 ml abs. Ether und 10,5 g (1,51 g-Atom) Lithiumdraht in kleinen Stücken in den Kolben und läßt im Stickstoffstrom unter Rühren eine Lösung von 130,1 g (0,83 Mol) Brombenzol in 300 ml abs. Ether so rasch zutropfen, daß das Reaktionsgemisch gerade leicht unter Rückfluß siedet. Nachdem alles Brombenzol zugefügt ist, erhitzt man noch 30 Minuten zum Sieden und kühlt dann auf -15 °C ab. Durch Zugabe einer Lösung von 54,8 g (0,75 Mol) Diethylamin in 150 ml abs. Ether innerhalb von 30 Minuten erfolgt Umsetzung des Phenyllithiums zu Lithiumdiethylamid. Die Umsetzung ist vollkommen, wenn der Farbtest mit Michler's Keton (Gilman-Test, s. u.) negativ ausfällt.

Zu der Lithiumdiethylamid-Lösung wird nun unter Rühren

eine Lösung von 45 g (0,37 Mol) Cyclooctatetraenoxid (33) in 150 ml abs. Ether innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Die Reaktionstemperatur soll zwischen -8 und -12 °C liegen. Im Laufe der Reaktion tritt eine tiefe Orangefärbung ein. Nach beendeter Zugabe rührt man kurze Zeit bei -10 °C weiter und fügt dann unter Kühlung und Rühren innerhalb von 20 Minuten 500 ml 3 n Schwefelsäure zuerst langsam, dann so schnell zu, daß sich die Temperatur im Kolben zwischen -5 und 0 °C bewegt. Die zwei schwach orangefarbenen Schichten werden getrennt und die wäßrige Schicht zweimal mit je 380 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherauszüge werden mit 35 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 65 ml Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird der Ether über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Das Konzentrat wird im Vakuum destilliert. Das Cyclooctatrienon (34) geht als tiefgelbe, ölige Flüssigkeit über.

$Kp._{10}$: 70 - 95 °C Ausbeute 40 g (88,9 % d. Th.)

Gilman-Test [78]

0,5 bis 1 ml der zu testenden Substanz wird bei Raumtemperatur mit dem gleichen Volumen einer 1 %-igen Lösung von Michler's Keton in abs. Benzol behandelt. Das Reaktionsprodukt wird langsam durch Zugabe von 1 ml Wasser hydrolysiert, indem man das Reaktionsgefäß

vorsichtig schüttelt, um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern. Wenn Grignard-Reagenzien vorliegen, tritt beim Hinzufügen von einigen Tropfen einer 0,2 %-igen Lösung von Jod in Eisessig eine charakteristische grün-blaue Farbe auf.

Cyclooctatrienon-Semicarbazon[33]

Das rohe Cyclooctatrienon (34) wird zur Reinigung in sein Semicarbazon übergeführt: 64,3 g (0,58 Mol) Semicarbazid-Hydrochlorid und 100 g wasserfreies Natriumacetat werdenzu der Lösung von 40 g Cyclooctatrienon (34) in 160 ml Ethanol gegeben. Während man schüttelt, bildet sich ein dicker, gelber Brei. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, saugt dann ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet das Semicarbazon bei 80 °C .
Das rohe Semicarbazon wird nach dem Trocknen fein pulverisiert und mit 300 ml Wasser 20 Minuten lang bei 70 bis 80 °C ausgezogen.Man läßt abkühlen, filtriert ab und trocknet das gelbe Pulver bei 80 - 90 °C . Es wird aus wäßrigem Ethanol umkristallisiert.

Fp.: 194 °C Ausbeute 42,6 g (72,3 % d. Th.)

IR (KBr-Preßling): 3450 cm^{-1} (N-H-Valenz)
1680 cm^{-1} (C=O, amidartig gebunden)
1580 cm^{-1} (N-H-Deformation)

NMR (d_6-DMSO): 3,2 ppm (m, 2H, gesättigte Ringprotonen)
5,6 - 6,8 ppm (m, 6H, unges. Ringpr.)
9,8 ppm (s, N-H)

Cyclooctatrienon (34) Freisetzung aus dem Semicarbazon

Zur Freisetzung des Cyclooctatrienon (34) werden 16,0 g (90,4 mMol) Semicarbazon in eine Lösung von 31,5 g (0,4 Mol) Oxalsäure in 350 ml Wasser gebracht und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung wasserdampfdestilliert. Das Destillat wird fünfmal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Absaugen und Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer wird destilliert.

$Kp._{1,2}$: 52 °C Ausbeute 8,75 g (86 % d. Th.)

IR (Film): 1670 cm^{-1} (C=O, konjugiert)

NMR (CCl_4): 5,5 - 7 ppm (m, 6H, ungesättigte Ringprotonen)
2,9 ppm (d, 2H, Protonen α-ständig zu C=O)

Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester (36)[34]

11,45 g (95,3 mMol) Cyclooctatrienon (34) und 13,54 g (95,3 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (36) werden 20 Stunden auf 60 °C erwärmt. Das entstandene Öl kristallisiert nach einigen Tagen bei 5 °C. Es wird aus n-Hexan/Benzol (1:1) umkristallisiert.

Fp.: 70 °C Ausbeute 18,9 g (75,8 % d. Th.)

IR (KBr-Preßling): 1720 cm^{-1} (Ester-C=O)
1780 cm^{-1} (Vierring-C=O)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2 - 3 ppm (m, 6H, gesättigte Ringpr.)
3,8 ppm (s, 6H, Methylesterprotonen)
6,5 ppm (m, 2H, olefinische Pr.)

Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-ol-7,8-dicarbonsäuredimethylester (37)[35]

Eine Lösung von 45,3 g (0,173 Mol) Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]-deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester (36) in 420 ml abs. Methanol wird im Eisbad gekühlt. Unter Rühren gibt man 10,0 g (0,26 Mol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen während 1,5 Stunden dazu. Die Lösung wird dann noch 5 Stunden bei 0 °C gerührt. Durch tropfenweise Addition von 30 %-iger Schwefelsäure wird gegen Methylrot angesäuert. Man engt am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von etwa 100 ml ein und gibt die Lösung mit 600 ml Wasser in einen Scheidetrichter. Dann wird viermal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden in dieser Reihenfolge gewaschen: zweimal mit je 50 ml 3 n Schwefelsäure, einmal mit 50 ml Wasser, zweimal mit je 30 ml 5 %-iger Natriumhydrogencarbonatlösung, einmal mit 30 ml Wasser und einmal mit 30 ml gesättigter Kochsalzlösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Öl kristallisiert über Nacht bei 5 °C zu einem weißen Feststoff.
Fp.: 75 - 77 °C Ausbeute 40,4 g (89,2 % d. Th.)

IR (KBr-Preßling): 1710 u. 1730 cm^{-1} (Ester-C=O)

3360 cm^{-1} (Hydroxylgruppe)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,3 ppm (m, 1H, Brückenkopf C^5-H)

1,9 ppm (breit, 1H, -O-H)

2 - 3 ppm (m, 3H, Brückenköpfe C^1-H, C^2-H, C^6-H)

3,8 ppm (s, 6H, 2 x Ester $-COOCH_3$)

3,9 - 4,4 ppm (m, 3H, Protonen an C^3 u. C^4)

6,6 ppm (m, 2H, olefinische Pr. an C^9 u. C^{10})

Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-acetoxy-7,8-dicarbonsäuredimethylester (38)[35]

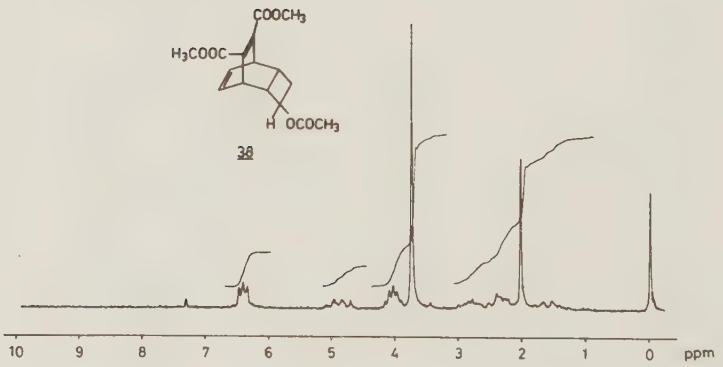
In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 40,4 g (0,15 Mol) Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]-deca-7,9-dien-3-ol-7,8-dicarbonsäuredimethylester (37), 150 ml Acetanhydrid und 30 ml abs. Pyridin zusammengegeben. Unter Stickstoff wird über Nacht bei 90 °C umgesetzt und nach dem Abkühlen auf 600 g Eis gegossen. Man neutralisiert mit festem Natriumcarbonat und schüttelt zweimal mit je 150 ml und zweimal mit je 80 ml Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird in dieser Reihenfolge gewaschen: einmal mit 80 ml 15 %-iger Kaliumhydroxidlösung, einmal mit 80 ml Wasser, zweimal mit je 50 ml 15 %-iger Salzsäure, einmal mit 80 ml Wasser, einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung. Über Natriumsulfat wird getrocknet und ganz am Rotationsverdampfer eingeengt.

Es wird aus Methanol umkristallisiert.

Fp.: 111 °C Ausbeute 38,4 g (82,1 % d. Th.)

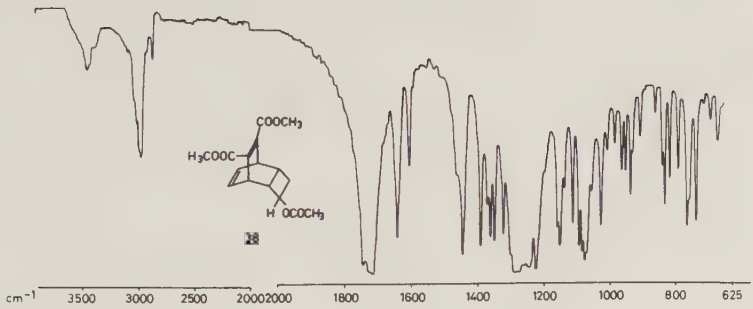
IR (KBr-Preßling): 1710 u. 1730 cm^{-1} (Ester-C=O v. C^7 u. C^8)
1745 cm^{-1} (Ester-C=O v. C^3)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,6 ppm (m, 1H, Brückenkopf C^5-H)
2,0 ppm (s, 3H, Acetylgruppe)
2 - 3 ppm (m, 3H, Brückenköpfe C^1-H, C^2-H, C^6-H)
3,7 ppm (s, 6H, Estergruppen $-COOCH_3$)
4,1 ppm (m, 2H, Pr. an C^4)
4,8 ppm (m, 1H, C^3-H)
6,4 ppm (m, 2H, olefinische Protonen)



38

^{1}H-NMR-Spektrum von 38



IR-Spektrum von 38

3-Acetoxycyclobuten (39)[35]

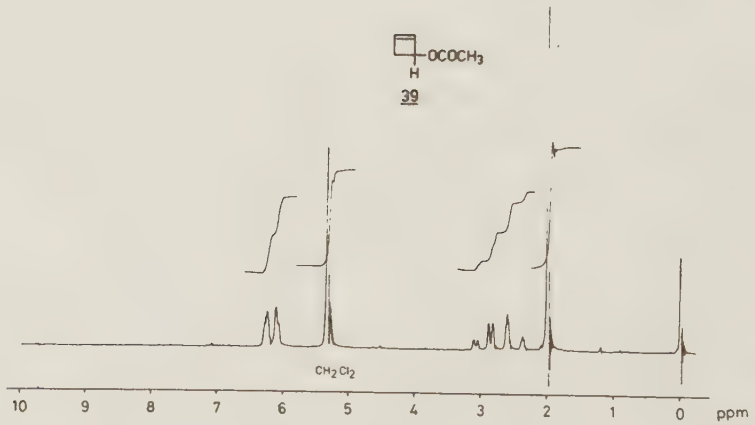
In einem 50 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Siedekapillare mit Stickstoff und Destillationsbrücke mit 15 cm Vigreux-Kolonne werden 32,2 g (0,105 Mol) Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-acetoxy-7,8-dicarbonsäuredimethylester (38) gegeben. Die Vorlage wird mit Methanol/Trockeneis gekühlt. Nach 4 Stunden bei 145 °C wird die Temperatur noch für eine Stunde auf 175 °C erhöht. Die gaschromatographische Analyse zeigte Anteile von 60 % 3-Acetoxycyclobuten (39) und 40 % 1-Acetoxybutadien-1,3 (40). Diese Mischung wird im Eisbad gerührt und während 30 Minuten 3,8 g (0,039 Mol) Maleinsäureanhydrid zugegeben. Das Eisbad wird entfernt und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der

Zugabe von 3 ml Aceton wird bei -22 °C aufbewahrt, dabei kristallisiert das Diels-Alder-Addukt 41. Es wird abgesaugt und mit Petrolether 30/50 nachgewaschen, das Filtrat wird destilliert.

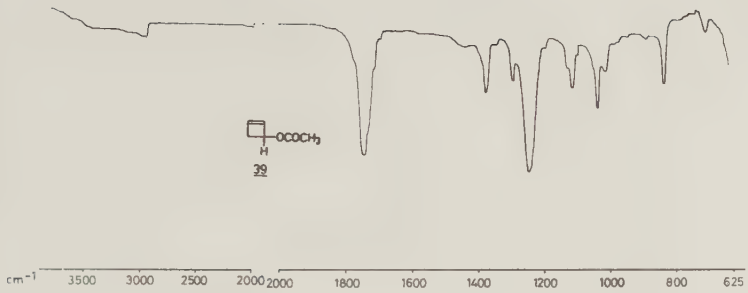
$Kp._{50}$: 60 °C Ausbeute 6,0 g (51 % d. Th.)

IR (Film): 1745 cm^{-1} (Ester-C=O)

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,95 ppm (s, 3H, $-OCOCH_3$)
2,45 ppm (m, 2H, gesättigte Ringprotonen)
5,3 ppm (m, 1H, $-\underline{C}\underline{H}-OAc$)
6,2 ppm (m, 2H, olefinische Protonen)



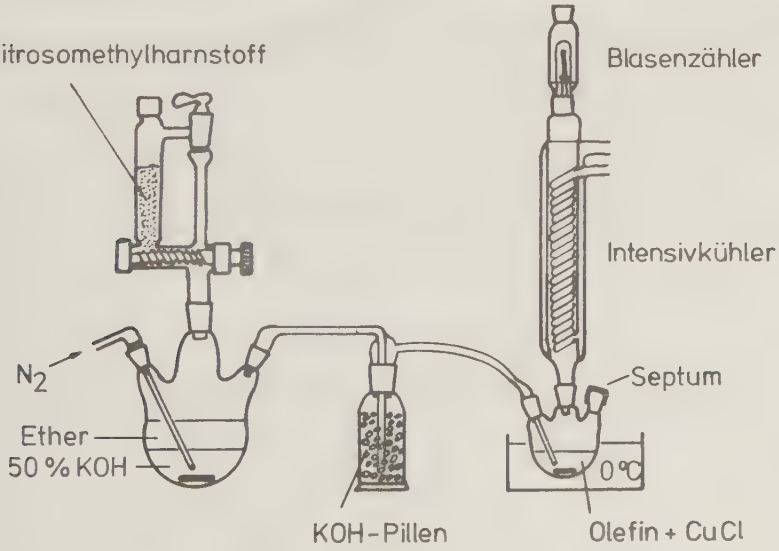
^{1}H-NMR-Spektrum von 39



IR-Spektrum von 39

exo- und endo-2-Acetoxybicyclo[2.1.0]pentan (42)[35]

Hinter einem Schutzgitter wird die abgebildete Apparatur zur Erzeugung von Diazomethan und Carben verwendet.

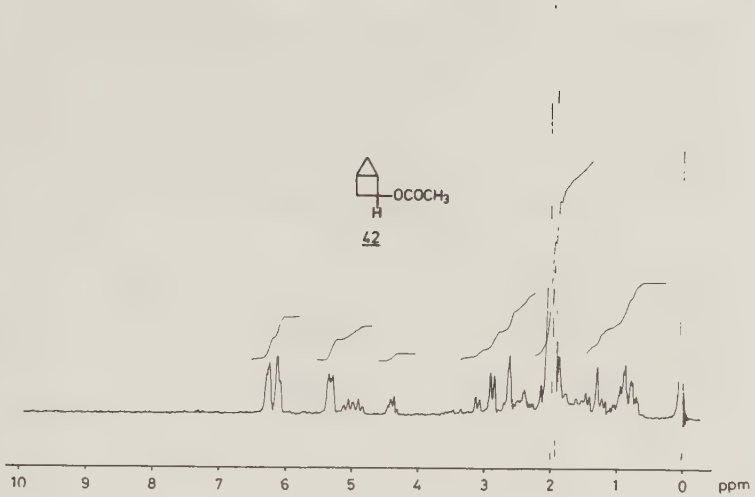


Die Gaseinleitungsrohre müssen sorgfältig rundgeschmolzen und die Schliffe gut gefettet sein. Im linken Kolben befindet sich 250 ml 50 %-ige Kaliumhydroxidlösung und 100 ml Dekalin. Durch den Dosiertrichter werden nach und nach 30 g Nitrosomethylharnstoff zugegeben. Das Diazomethan wird durch einen langsamen Stickstoffstrom in den auf 0 °C gekühlten Reaktionskolben geleitet, in dem sich 6,35 g (0,057 Mol) 3-Acetoxycyclobuten (39) und 500 mg Kupfer(I)chlorid befinden.

Innerhalb von 30 Stunden wird der Katalysator zweimal erneuert. Gaschromatographisch wurde bis dahin 37 % Umsetzung festgestellt. Zur Aufarbeitung wird der Katalysator abfiltriert, mit wenig Ether gewaschen und das Gemisch durch eine Spaltrohrdestillation gereinigt.

$Kp._{12}$: 40 - 67 °C Ausbeute 2 g (27,8 % d. Th.)

^{1}H-NMR (CCl_4) 1,9 ppm (s, 3H, $-OCOCH_3$)
2,6 ppm (m, 2H, Vierringprotonen)
0,7 - 1,0 ppm (m, 2H, Dreiringprotonen)
1 - 1,5 ppm (m, 2H, Brückenkopf-C-H)
5,3 ppm (m, 1H, $-\underline{C}H-OAc$)



^{1}H-NMR-Spektrum von 42

Versuch der Simmons-Smith-Reaktion an 3-Acetoxy-cyclobuten (39)[79]

0,3 g (4,63 mMol) Zinkstaub und 0,46 g (4,63 mMol) Kupfer(I)chlorid werden in 5 ml abs. Ether 30 Minuten am Rückfluß erhitzt. Dann werden 0,2 g (1,78 mMol) 3-Acetoxycyclobuten (39) und 0,62 g (2,31 mMol) Methylendijodid zugegeben und weitere 24 Stunden erhitzt. Die gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt, daß keine Umsetzung eingetreten ist.

exo- und endo-Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43a) u. (43b)[35]

2,0 g (0,016 Mol) 2-Acetoxybicyclo[2.1.0]pentan (42) werden in 5 ml abs. Ether gelöst und bei -5 °C zu einer Lösung von 1,0 g (0,026 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml abs. Ether während 15 Minuten zugetropft. Nach weiteren 15 Minuten werden in dieser Reihenfolge 1 ml Wasser, 1 ml 15 %-ige Kaliumhydroxidlösung und 3 ml Wasser tropfenweise zugegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit siedendem Ether gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Ether über eine 20 cm Glaswendelkolonne abdestilliert. Die Reinigung wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (20 cm Länge, 3 cm Durchmesser) mit Methylenchlorid erreicht. Dabei sind die isomeren Alkohole 43a und 43b nicht voneinander zu trennen.

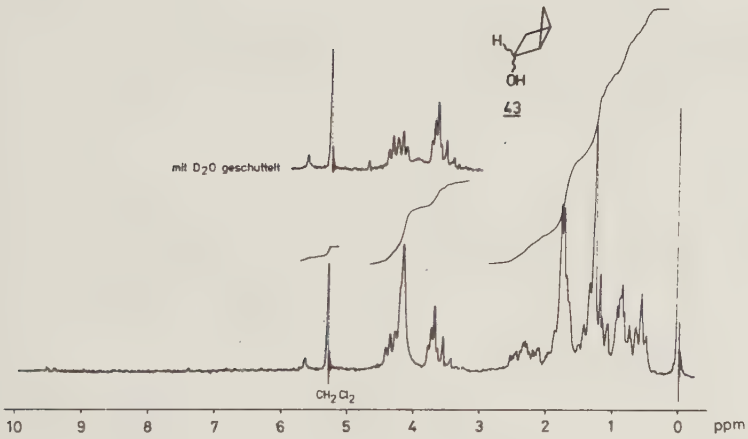
Ausbeute 1,1 g (81,7 % d. Th.) Gemisch aus 43a und 43b

Für die Oxidationsversuche wird dieses Isomerengemisch verwendet.

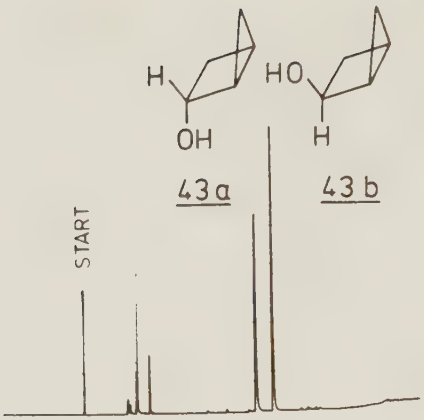
IR (Film): 3380 cm^{-1} (breit, -O-H-Valenz)
3080 cm^{-1} (C-H-Valenz im Dreiring)

^{1}H-NMR (CCl_4)[36]:

H	exo (43a)	endo (43b) (ppm)
1	3,73	4,26
2	~1,7	2,30
3	~1,7	1,82
4	~1,7	1,39
5	~1,7	1,19
6	0,54	0,84
7	0,79	0,60
-O-H	4,2	4,2



^{1}H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches 43a und 43b



Gaschromatogramm des Isomerengemisches 43a und 43b
(23 m Glaskapillarsäule, Carbowax 20M, 80 °C)

IR-Spektrum des Isomerengemisches 43a und 43b

Oxidationsversuche an Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43)

Oxidation mit Chloral/Aluminiumoxid[39]

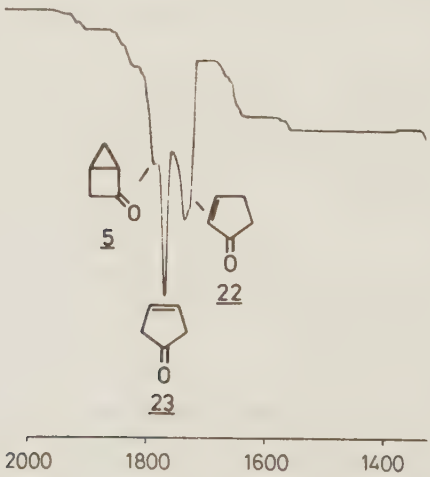
Aluminiumoxid (Woelm neutral, Aktivitätsstufe Super I) wird 24 Stunden bei 0,05 Torr (6,65 Pa) und 400 °C vorbehandelt. 6,0 g des Aluminiumoxids werden mit einer Lösung von 58 mg (0,7 mMol) Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) in 5 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff zusammengegeben. Mit einem Magnetrührer wird 30 Minuten gerührt und dann 103 mg (0,7 mMol) frisch destilliertes Chloral in 1 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von 1 ml abs. Methanol gestoppt. Nach 15 Minuten wird filtriert und das Reaktionsgemisch untersucht.
Das IR-Spektrum zeigt durch eine Bande bei 1720 cm^{-1}, daß bereits im rohen Reaktionsprodukt 2-Cyclopenten-1-on (22) vorliegt.

Oxidation mit N-Chlorsuccinimid und Dimethylsulfid[40]

Eine Lösung von 400 mg (3,0 mMol) N-Chlorsuccinimid in 10 ml abs. Toluol wird im Eisbad gerührt und unter Stickstoff 0,3 ml (4,1 mMol) Dimethylsulfid zugegeben. Es fällt sofort ein weißer flockiger Niederschlag aus. Die Mischung wird mit einem Methanol/Trockeneis-Kältebad auf -25 °C gekühlt und bei dieser Temperatur

160 mg (2 mMol) Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) in 1 ml abs. Toluol zugetropft. Man rührt weitere 2 Stunden bei -25 °C und gibt dann 350 mg (3,5 mMol) Triethylamin tropfenweise zu der Mischung. Danach wird noch 10 Minuten bei -25 °C gerührt und dann das Kältebad entfernt. Bei Raumtemperatur wird mit 6 ml Wasser geschüttelt und durch Filtration mit hydrophobiertem Filtrierpapier (Schleicher & Schüll 597 hy) die organische Phase abgetrennt. Man trocknet über Natriumsulfat.

IR (Toluol): Eine leichte Schulter bei 1780 cm^{-1} zeigt das Vorliegen einer kleinen Menge Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) in der Reaktionsmischung neben 2-Cyclopenten-1-on (22) und 3-Cyclopenten-1-on (23).



IR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus dem Versuch der Oxidation von 43 mit N-Chlorsuccinimid und Dimethylsulfid

Oxidation mit Dimethylsulfoxid/Trifluoracetanhydrid[44,45]

In einem 50 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Thermometer und Tropftrichter mit Trockenrohr wird 0,8 g (10 mMol) Dimethylsulfoxid in 5 ml abs. Methylenchlorid vorgelegt. Man kühlt mit einem Methanol/Trockeneis-Kältebad auf -50 °C und tropft langsam 1,5 g (7,1 mMol) Trifluoracetanhydrid in 3 ml abs. Methylenchlorid zu. Nach 10 Minuten wird 0,35 g (4,2 mMol) Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) in 3 ml abs. Methylenchlorid ebenfalls bei -50 °C zugegeben. Es wird noch 30 Minuten gerührt und dann bei -50 °C 2 ml Triethylamin während 10 Minuten zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und wäscht die Mischung zweimal mit dem gleichen Volumen 5 %-iger Natriumhydrogencarbonatlösung.

IR-Spektrum der CH_2Cl_2-Lösung: Die kräftige Bande bei 1780 cm^{-1} ist hier nicht charakteristisch für Vierringketone, weil die Trifluoracetylgruppe bei der gleichen Wellenzahl absorbiert.
Gaschromatographisch ist kein Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) nachweisbar.

Oxidation mit Dimethylsulfoxid/Chlorsulfonylisocyanat[46]

Zu einer Lösung von 252 mg (1,78 mMol) Chlorsulfonylisocyanat (54) in 1 ml abs. Methylenchlorid wird bei -78 °C 185,5 mg (2,38 mMol) abs. Dimethylsulfoxid in 1 ml abs. Methylenchlorid gegeben. Unter starkem Rühren mit dem Magnetrührer wird 100 mg (1,19 mMol) Bicyclo-[2.1.0]pentanol-2 (43) langsam zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden bei -78 °C wird 200 mg (1,98 mMol) Triethylamin in 1 ml abs. Methylenchlorid zugegeben (exotherme Reaktion). Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird mit 10 ml Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Die gaschromatographische Untersuchung zeigt noch hohe Anteile des Ausgangsalkohols (43) im Reaktionsgemisch, aber kein Keton 5.

Oxidation mit N-Bromsuccinimid/Pyridin[47]

a) Cyclobutanol (45) zu Cyclobutanon (1)

0,25 g (3,5 mMol) Cyclobutanol (45), 0,3 g (3,8 mMol) Pyridin, 0,62 g (3,5 mMol) N-Bromsuccinimid und 3,5 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gibt man in dieser Reihenfolge zusammen und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Die gaschromatographische Untersuchung zeigt etwa 70 % Umsetzung zu Cyclobutanon (1).

b) Der Versuch der Oxidation von Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43)

zu Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) war erfolglos, gaschromatographisch war kein Keton 5 nachweisbar.

Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3,3-dimethoxy-7,8-dicarbonsäuredimethylester (56)[11]

15,0 g (57 mMol) Tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester (36) und 12,0 g (113 mMol) Orthoameisensäuretrimethylester werden mit 10 ml abs. Methanol und ca. 10 mg p-Toluolsulfonsäure 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von etwas Natriumhydrogencarbonat wird neutralisiert. Beim Einengen kristallisiert das Produkt sofort. Es wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Fp.: 85 - 86 °C Ausbeute 15,8 g (89,4 % d. Th.)

IR (KBr-Preßling): 1720 cm^{-1} (Ester-C=O)
1070 cm^{-1} (C-O-Valenz von $-OCH_3$)
2850 cm^{-1} (C-H-Valenz von $-OCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1,7 - 3 ppm (m, 6H, gesättigte Ringpr.)
3,1 u. 3,2 ppm (2s, 6H, Methoxygruppen)
3,8 ppm (s, 6H, $-COOCH_3$)
6,5 ppm (m, 2H, olefinische Protonen)

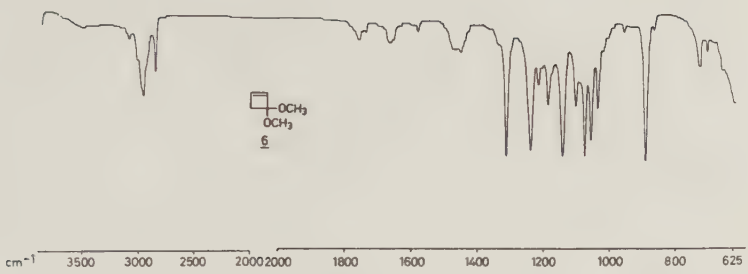
Pyrolyse von Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3,3-dimethoxy-7,8-dicarbonsäuredimethylester (56) [11]

11,7 g (38 mMol) der Verbindung 56 werden in einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührer und Destillationsbrücke pyrolytisch zersetzt. Die thermische Spaltung erfolgt bei einer Badtemperatur von 175 - 195 °C und einem Druck von 50 Torr (6650 Pa).
Gegen Ende der Reaktion wird der Druck auf 15 Torr (995 Pa) gesenkt. Als Vorlage dient eine Kühlfalle (-78 °C).
Am Ende der Reaktion befindet sich in dem Zersetzungskolben nur noch ein geringer Rückstand.
Die Spaltprodukte werden mit einer Spaltrohrdestillationsapparatur getrennt.

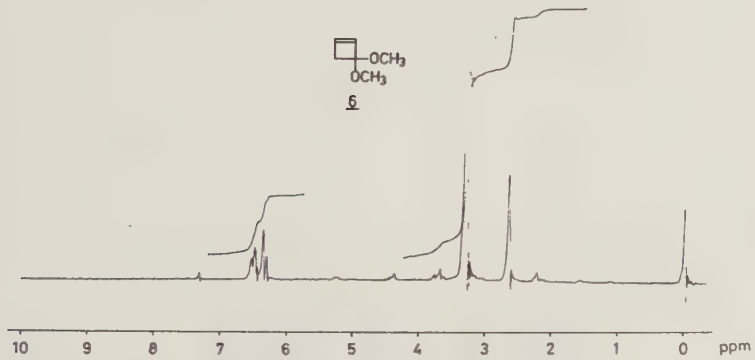
Fraktion 1 : $Kp._{57}$ = 50 °C Ausbeute 2,0 g (46,2 % d. Th.)
(Cyclobutenondimethylketal (6))

Fraktion 2 : $Kp._{50}$ = 68 °C Ausbeute gering
(Vinylketendimethylketal (57))

Cyclobutenondimethylketal (6):
IR (Film): 2850 cm^{-1} (C-H-Valenz von $-OCH_3$)
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2,6 ppm (s, 2H, gesättigte Ringprotonen)
3,3 ppm (s, 6H, Methoxygruppen)
6,4 ppm (m, 2H, olefinische Ringprotonen)



IR-Spektrum von Cyclobutenondimethylketal (6)



^{1}H-NMR-Spektrum von Cyclobutenondimethylketal (6)

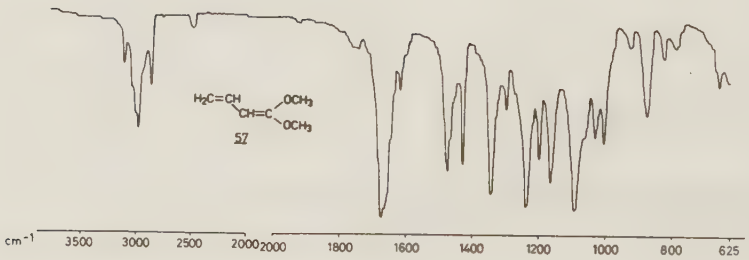
Vinylketendimethylketal (57)

IR (Film): 2860 cm^{-1} (C-H-Valenz von $-OCH_3$)
1670 cm^{-1} (C=C-Valenz, konjugiert)
3100 cm^{-1} (C-H-Valenz von $=CH_2$)

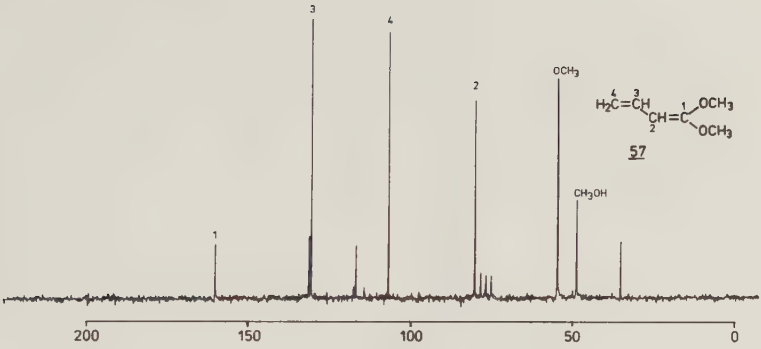
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,6 ppm (2s, 6H, Methoxygruppen)
4,4 - 5 ppm (m, 3H, olefinische Protonen)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): Zuordnung mit Hilfe des teilentkoppelten (off-resonance) Spektrums.

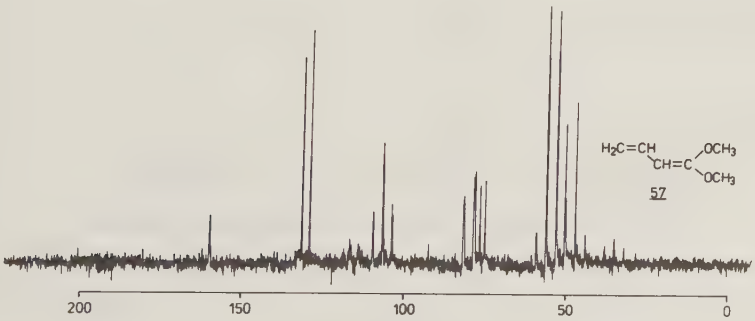
54,89	ppm	Methoxygruppen
55,00	ppm	
80,5	ppm	C^2
107,18	ppm	C^4
131,11	ppm	C^3
160,6	ppm	C^1



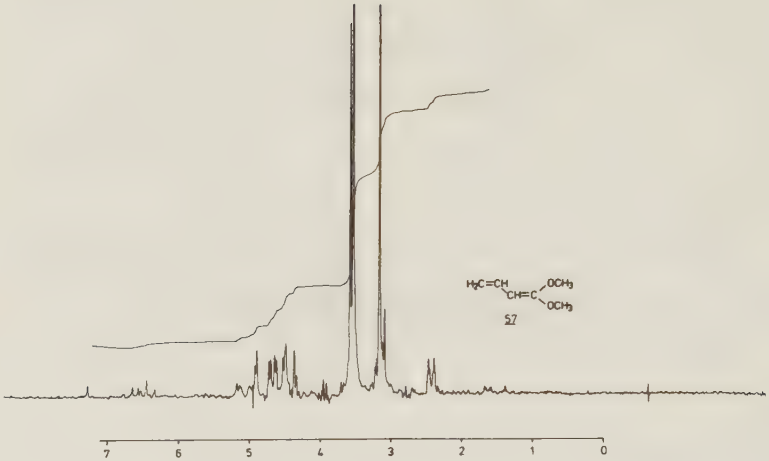
IR-Spektrum von Vinylketendimethylketal (57)



^{13}C-NMR-Spektrum von Vinylketendimethylketal (57)
(breitbandentkoppelt)



^{13}C-Spektrum von Vinylketendimethylketal (57)
(teilentkoppelt)



^{1}H-NMR-Spektrum von Vinylketendimethylketal (57)

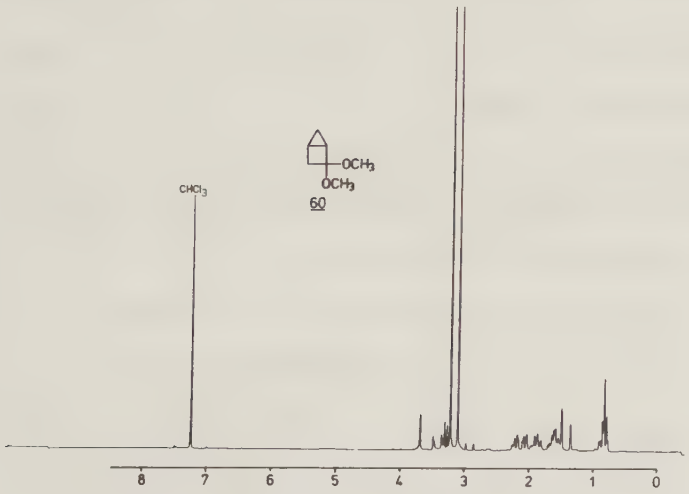
Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal (60)[55,56]

Es wird in der gleichen Apparatur (Abb. S.79) Diazomethan und Carben erzeugt. Im Reaktionskolben befindet sich 7,35 g (0,064 Mol) Cyclobutenondimethylketal (6) und 1,0 g Kupfer(I)bromid. Während insgesamt 48 Stunden wird Diazomethan eingeleitet, wobei alle 6 Stunden Reaktionszeit der Katalysator erneuert wird. Der Fortgang der Reaktion wird durch Gaschromatographie verfolgt. Nach etwa 30 %-iger Umsetzung wird das Gemisch über eine Mikrospaltrohrkolonne destilliert.

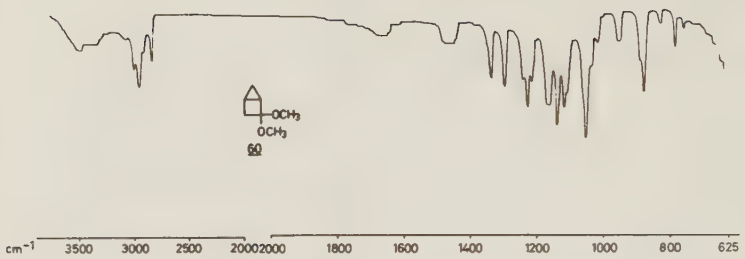
$Kp._{40}$: 54 °C Ausbeute 1,2 g (14,6 % d. Th.)

IR (Film): 2850 cm^{-1} (C-H-Valenz von $-OCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 0,8 ppm (m, 2H, Dreiringprotonen)
1,3 - 1,8 ppm (m, 2H, Brückenkopf-C-H)
1,8 - 2,2 ppm (m, 2H, Vierring-CH_2)
3,1 u. 3,2 ppm (2s, 6H, Methoxygruppen)



^{1}H-NMR-Spektrum von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal (60)



IR-Spektrum von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal (60)

Jodtrimethylsilan (61)[80]

Aus Magnesiumspänen und Jod in siedendem Ether und anschließendem Erhitzen auf 150 °C im Vakuum wird wasserfreies Magnesiumjodid hergestellt.

50 g (0,18 Mol) Magnesiumjodid und 19,5 g (0,18 Mol) Chlortrimethylsilan werden in 100 ml abs. Toluol im Dunkeln unter Stickstoff auf 70 °C erhitzt. Während 3 bis 4 Stunden wird bis auf 110 °C Innentemperatur erhitzt, der Rückfluß hört dann auf. Es wird vom Niederschlag abgesaugt und bei Normaldruck destilliert.
Das Produkt enthält noch Toluol.
Kp.: 102 - 111 °C Ausbeute 15,2 g (42,2 % d. Th.)

^{1}H-NMR (CCl_4): 0,7 ppm (s, Trimethylsilylgruppe)

Versuch der Ketalspaltung mit Jodtrimethylsilan (61)[61]

In einem 50 ml Dreihalskolben mit Septumverschluß, Calciumchlorid-Trockenrohr und Magnetrührer werden 10 ml propengesättigtes Chloroform bei Raumtemperatur gerührt. Mit einer Spritze gibt man durch das Septum 2,4 g (12 mMol) Jodtrimethylsilan (61) zu. Ebenfalls mit einer Spritze wird dann 1,16 g (10 mMol) Cyclobutanondimethylketal (62) zugetropft. Nach 15 Minuten werden zur Zerstörung von überschüssigem Jodtrimethylsilan 20 ml 5 %-ige Natriumhydrogencarbonatlösung zugefügt und geschüttelt. Anschließend wird mit 20 ml 10 %-iger Natriumdisulfitlösung geschüttelt. Die Chloroformphase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet.
Die gaschromatographische Untersuchung zeigte keine Umsetzung an.

1,2-Dihydroxy-3-brompropan (64)[65]

Eine Mischung von 30 g (0,22 Mol) Epibromhydrin (63), 30 ml Wasser und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure wird über Nacht am Rückfluß erhitzt. Die Säure wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Das Glykol 64 wird durch Vakuumdestillation gereinigt.

$Kp._1$: 81 - 83 °C Ausbeute 23 g (67,5 % d. Th.)

IR (Film): 3400 cm^{-1} (breit, -O-H-Valenz)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,45 ppm (d, 2H, Bromomethylgruppe)
3,8 ppm (d, 2H, Protonen an C^1)
3,5 - 4,1 ppm (breit, 3H, 2 x -OH,
darunter liegt C^2-H)

Cyclobutanon-Brommethylethylenketal (65)

In 80 ml abs. Toluol werden 11,05 g (71,3 mMol) 1,2-Dihydroxy-3-brompropan (64) und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure gelöst und auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 10 Minuten werden 500 mg (7,13 mMol) Cyclobutanon (1) in 5 ml abs. Toluol tropfenweise zugegeben. Es wird über Nacht bei dieser Temperatur gehalten, nach dem Abkühlen mit Wasser und 5 %-iger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Am Rotationsverdampfer wird das Toluol entfernt, die Reinigung des Produkts 65 erfolgt durch Destillation.

$Kp._{11}$: 86 °C Ausbeute 1,1 g (74,3 % d. Th.)

Elementaranalyse: $C_7H_{11}BrO_2$ (207,07)

berechnet C 40,6 H 5,3 Br 38,6

gefunden C 38,9 H 5,29 Br 42,19

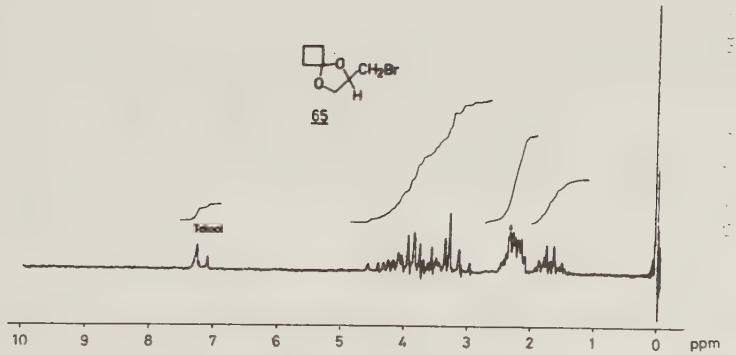
IR (Film): 2900 cm^{-1} (C-H-Valenz von $-OCH_3$)

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,4 - 1,9 ppm (m, 2H, Vierring-Pr. an C^3)

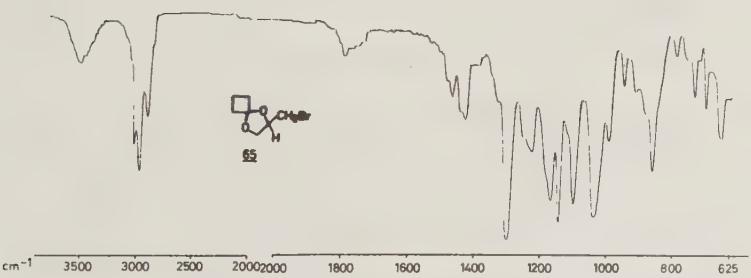
2,1 - 2,5 ppm (m, 4H, Vierring-Pr. an C^2 u. C^4)

3,3 ppm (d, 2H, $-CH_2Br$-Gruppe)

3,4 - 4,5 ppm (m, 3H, Ketalringprotonen)



^{1}H-NMR-Spektrum von Cyclobutanon-Brommethylethylenketal (65)



IR-Spektrum von Cyclobutanon-Brommethylethylenketal (65)

Spaltung des Brommethylethylenketals 65[64]

1 g Zinkstaub wird aktiviert, indem man ihn mit Eisessig aufschlämmt, absaugt und dreimal mit Methanol auswäscht. Der so vorbereitete Zinkstaub wird mit 50 mg (0,24 mMol) Cyclobutanon-Brommethylethylenketal (65) in 10 ml Methanol unter Stickstoff über Nacht am Rückfluß erhitzt. Vom Zink wird abgesaugt und das Gemisch gaschromatographisch untersucht.
Cyclobutanon (1) ist im Reaktionsprodukt enthalten, jedoch in geringer Menge, da der Stickstoffstrom das flüchtige Produkt aus dem Reaktionsgemisch heraustreibt.

Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester - Ethylenthioketal (66)

29,07 g (0,1 Mol) Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester (36), 23,3 ml (0,28 Mol) Ethandithiol und 6,9 ml Bortrifluorid-Etherat werden in 50 ml Eisessig gelöst und 2 Stunden im Eisbad gerührt. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen und gießt auf 1 l 10 %-ige Kaliumhydroxidlösung. Anschließend wird viermal mit je 250 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit 300 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Am Rotationsverdampfer wird der Ether

enfernt, dabei kristallisiert das Produkt. Es wird aus Methanol umkristallisiert.

Fp.: 84 - 85 °C Ausbeute 31,2 g (83,2 % d. Th.)

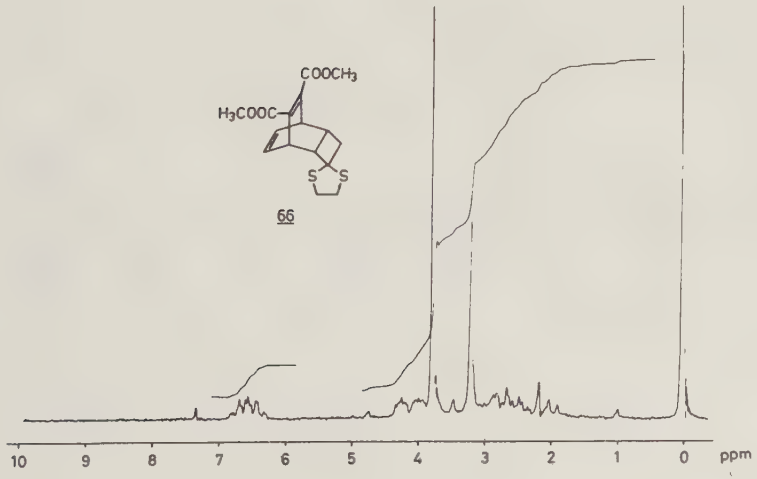
Elementaranalyse: $C_{16}H_{18}O_4S_2$ (338,4)

berechnet: C 56,78 H 5,36 S 18,95

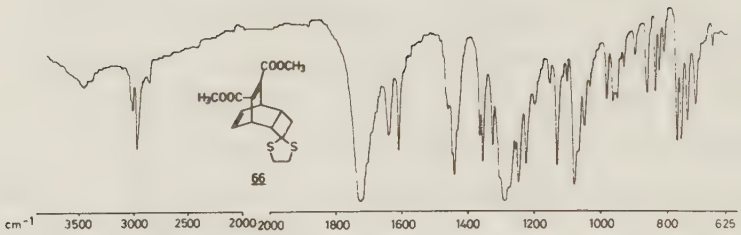
gefunden : C 57,34 H 5,49 S 18,80

IR (KBr-Preßling): 1720 und 1740 cm^{-1} (Ester-C=O)

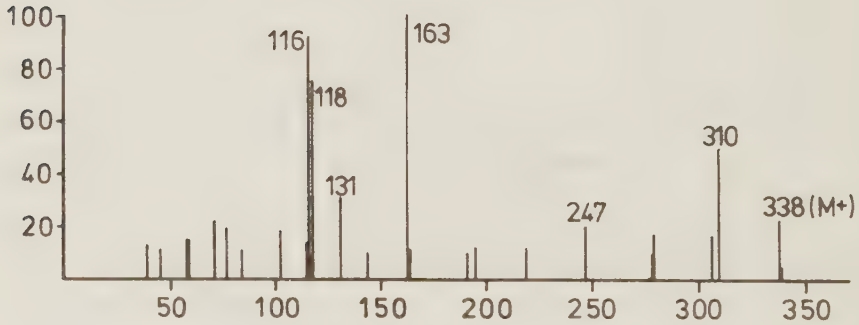
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2 - 3 ppm (m, 6H, gesättigte Ringprotonen)
3,2 ppm (s, 4H, Ethylenbrücke d. Thioketals)
3,8 ppm (s, 6H, 2 x $-COOCH_3$)
6,6 ppm (m, 2H, olefinische Ringprotonen)



^{1}H-NMR-Spektrum von 66



IR-Spektrum von 66



Massenspektrum von 66

Pyrolyse des Thioketals 66

a) Darstellung von Vinylketenethylenthioketal (69)

In einem 50 ml Kolben werden 3,34 g (12,8 mMol) Tricyclo-[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester-Ethylenthioketal (66) pyrolytisch zersetzt. Über eine Destillationsbrücke ist ein Vorlagekolben und eine zusätzliche Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) angeschlossen. Die Reaktion beginnt bei 185 °C und 20 Torr (2660 Pa) nach einer Stunde werden die Bedingungen auf 210 °C und 10 Torr (1330 Pa) geändert. Im Sumpf bleibt eine schwarze zähe Masse übrig. Die Reinigung der Pyrolyseprodukte erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (2 cm Durchmesser, 50 cm Länge) mit Chloroform. Anschließend kann durch Mikrodestillation reines Vinylketenethylenthioketal (69) erhalten werden.

$Kp._{10}$: 112 °C Ausbeute 0,5 g (27,1 % d. Th.)

In einem anderen Ansatz wurde durch präparative Gaschromatographie reines Thioketal 69 erhalten.

Elementaranalyse: $C_6H_8S_2$ (144,25)

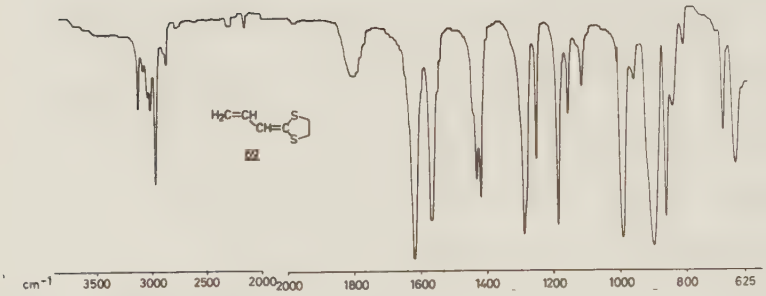
berechnet:	C 50,00	H 5,60	S 44,40
gefunden :	C 50,27	H 5,80	S 44,24

IR (Film): 1620 cm^{-1} (C=C-Valenz, konjugiert)
3100 cm^{-1} (C-H-Valenz von $=CH_2$)

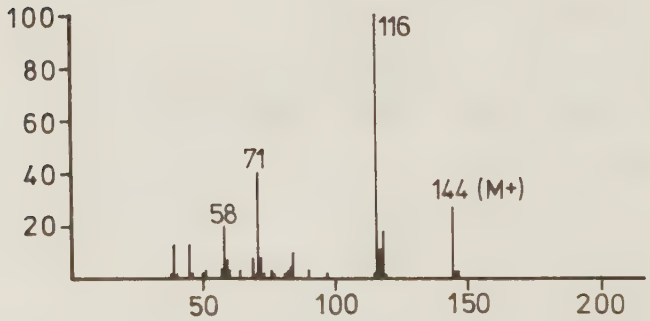
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,4 ppm (s, 4H, Thioketalring)

5,0 ppm (m, 2H, $=CH_2$-Gruppe)

6,3 ppm (m, 2H, =CH-CH=) (Abb. S. 52)



IR-Spektrum von 69



Massenspektrum von Vinylketenethylenthioketal (69)

b) Cyclobutenonethylenthioketal (67)

In gleicher Weise werden 4,0 g (11,8 mMol) Tricyclo-[4.2.2.$0^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethyl-ester-Ethylenthioketal (66) pyrolysiert. Die Bedingungen von Temperatur und Druck sind jedoch 145 °C und 1,0 Torr (133 Pa). Nach 5 Stunden befindet sich im Sumpf nur noch eine schwarze zähe Masse und in der Kühlfalle eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit. Die Reinigung gelingt durch präparative Gaschromatographie.
Ausbeute 200 mg (11,8 % d. Th.)

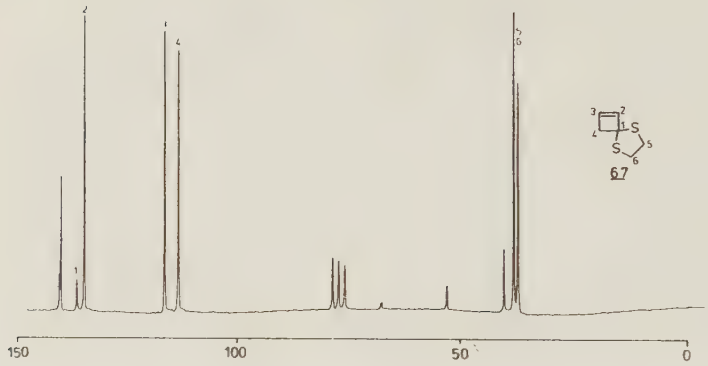
Elementaranalyse: $C_6H_8S_2$ (144,25)
berechnet: C 50,00 H 5,60 S 44,40
gefunden : C 45,69 H 5,38 S 43,75

IR (Film): 1610 cm^{-1} (C=C-Valenz im Cyclobutenring)
3060 cm^{-1} (C-H-Valenz d. Cyclobutendoppelb.)

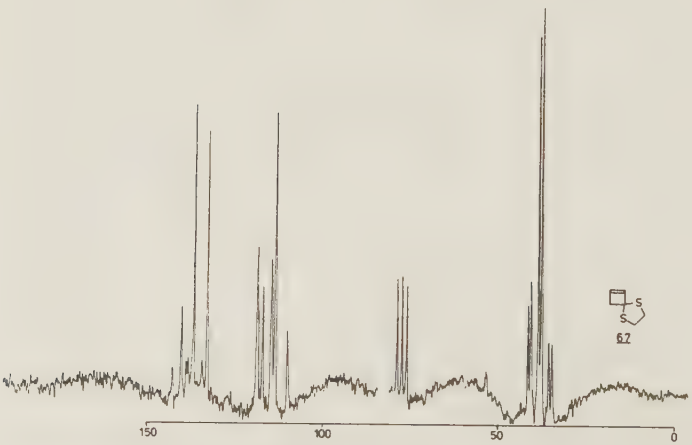
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2,3 ppm (m, 2H, gesättigte Pr. in Cyclobuten)
(Abb. S.52) 3,3 ppm (t, 4H, Thioketalring)
6,1 ppm (m, 2H, olefinische Protonen)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 37,19 u. 38,10 ppm (C^5 und C^6)
113,30 ppm (C^4)
116,48 ppm (C^3)
134,75 ppm (C^2)
136,43 ppm (C^1)

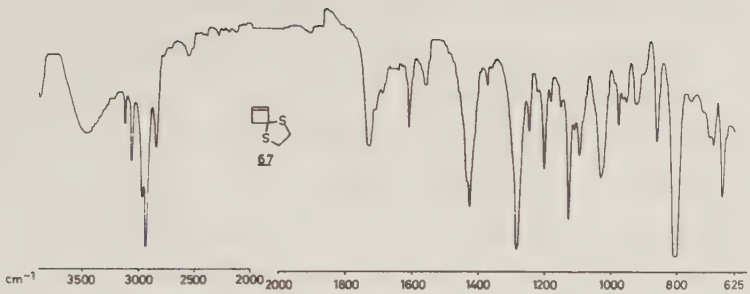
Die Zuordnung gelingt mit Hilfe des teilentkoppelten (off-resonance) Spektrums.



^{13}C-NMR-Spektrum von Cyclobutenonethylenthioketal (67)



^{13}C-NMR-Spektrum (off resonance) von 67



IR-Spektrum von Cyclobutenonethylenthioketal (67)

Ketalspaltung mit Kieselgel/Wasser[70]

a) Cyclobutanondimethylketal (62)

1,5 g Kieselgel werden in einem 25 ml Kolben in 3 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt. Mit einem Magnetrührer wird die Suspension gerührt und 150 mg Wasser zugegeben. Nach 5 Minuten ist das Wasser auf der Kieselgeloberfläche adsorbiert. Nun werden 200 mg (1,7 mMol) Cyclobutanondimethylketal (62) dazugegeben und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
Die gaschromatographische Analyse zeigt 90 %-ige Umsetzung zu Cyclobutanon (1) an.

b) Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal (60)

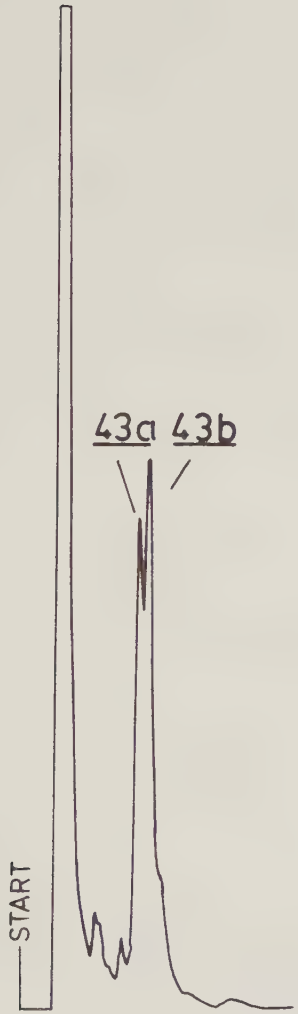
Auf 3 g Kieselgel werden 0,3 g Wasser adsorbiert. Das Kieselgel wird dann in eine kleine Chromatographiesäule (0,6 cm Durchmesser, 16 cm Länge) gefüllt.
50 mg (0,4 mMol) Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal (60) werden auf die Säule gegeben und mit 30 ml Methylenchlorid im Verlauf von 4 Stunden langsam eluiert. Das Methylenchlorid wird langsam und vorsichtig abdestilliert und der Rückstand wird untersucht.

IR (CH_2Cl_2): 1780 cm^{-1} (Carbonylbande bei Vierringketon)
1710 cm^{-1} (Carbonylbande von 22)

(Abb. S.55)

Reduktion von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5)

Das Reaktionsprodukt aus einem weiteren Ansatz der Ketalspaltung von Bicyclo[2.1.0]pentanon-2-dimethylketal (60) wird direkt mit 100 mg Natriumborhydrid 5 Stunden bei 0 °C gerührt. Es wird mit 1 ml verdünnter Salzsäure hydrolysiert und die Phasen mit Hilfe eines hydrophobierten Filters (Schleicher & Schüll 597 hy) getrennt.
Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und gaschromatographisch mit Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) verglichen.
Der Alkohol 43 liegt im Reaktionsgemisch vor.



Gaschromatogramm des bei der Reduktion von 5 entstehenden Gemisches der isomeren Bicyclopentanole 43a und 43b.

Darstellung von Vergleichs- und Modellsubstanzen

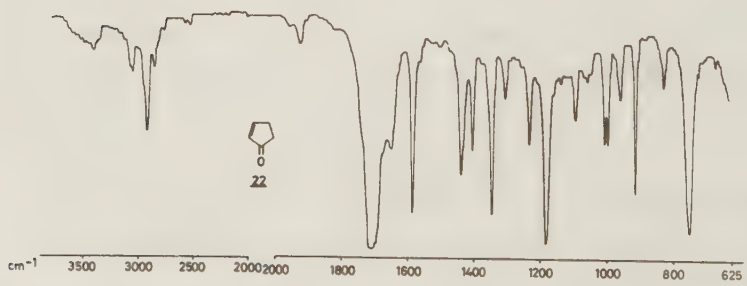
2-Cyclopenten-1-on (22)

In einem 250 ml Rundkolben mit Rückflußkühler werden 16,2 g (75 mMol) Pyridinchlorchromat in 100 ml abs. Methylenchlorid suspendiert. Dann wird eine Lösung von 4,2 g (50 mMol) 2-Cyclopenten-1-ol (46) in 10 ml abs. Methylenchlorid auf einmal zugegeben. Es wird bei Raumtemperatur 1,5 Stunden gerührt und dann 100 ml Ether dazugegeben. Die organische Phase wird von dem entstandenen Teer abgetrennt und dieser noch dreimal mit je 25 ml Ether gewaschen. Man filtriert durch eine kurze Kieselgelsäule und destilliert nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum.

$Kp._{20}$: 53 °C Ausbeute 2,0 g (48,8 % d. Th.)

IR (Film): 1710 cm^{-1} (C=O-Valenz, konjugiert)

^1H-NMR (CCl_4): 2,2 ppm (m, 2H, Pr. an C^5)
2,7 ppm (m, 2H, Pr. an C^4)
6,1 ppm (m, 1H, olefinisches Pr. an C^2)
7,7 ppm (m, 1H, olefinisches Pr. an C^1)



IR-Spektrum von 22

3-Cyclopenten-1-on (23)

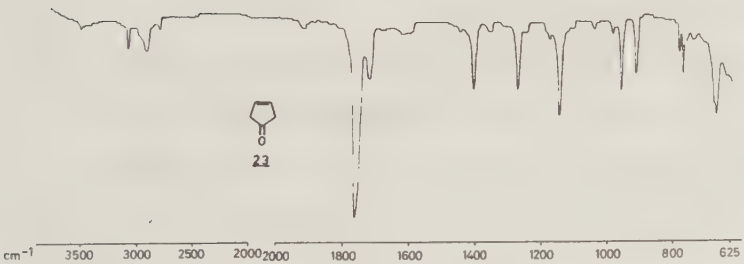
In gleicher Weise werden 4,0 g (47,6 mMol) 3-Cyclopenten-1-ol (47) mit 16,0 g (74 mMol) Pyridinchlorchromat oxidiert.

Es wird über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

$Kp._{10}$: 40 °C Ausbeute 0,83 g (21,3 % d. Th.)

IR (Film): 1760 cm^{-1} (C=O-Valenz, nicht konjugiert)

^{1}H-NMR (CCl_4): 2,75 ppm (s, 4H, gesättigte Ringprotonen)
6,1 ppm (s, 2H, olefinische Ringpr.)



IR-Spektrum von 23

Cyclobutanol (45)[37]

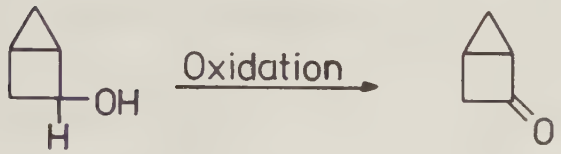
Ein Gemisch aus 30 g (0,41 Mol) Cyclopropylcarbinol (44), 280 ml Wasser, 25 ml konzentrierter Salzsäure wird 1,5 Stunden auf 100 °C erhitzt. Dann kühlt man die Mischung und gibt 11 g Natriumhydroxid zu und neutralisiert vollends mit festem Kaliumcarbonat.
Durch kontinuierliche Extraktion mit Ether, Trocknen der erhaltenen Etherlösung über Natriumsulfat und fraktionierte Destillation gewinnt man den Alkohol 45.
Kp.: 122 - 123 °C Ausbeute 20 g (67 % d. Th.)
IR (Film): 3380 cm^{-1} (breit, -O-H-Valenz)

Cyclobutanondimethylketal (62)

Eine Mischung aus 2,0 g (26,8 mMol) Cyclobutanon (1), 3,05 g (26,8 mMol) Orthoameisensäuretrimethylester und 10 mg p-Toluolsulfonsäure wird in 20 ml abs. Methanol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Das Produkt wird durch Destillation über eine 15 cm Vigreux-Kolonne gereinigt.
Kp.: 109 - 110 °C Ausbeute 2,0 g (64,3 % d. Th.)
IR (Film): 2850 cm^{-1} (C-H-Valenz von $-OCH_3$)
^{1}H-NMR (CCl_4): 1,4 - 2,3 ppm (m, 6H, Ringprotonen)
3,05 ppm (s, 6H, 2 Methoxygruppen)

9. Zusammenfassung

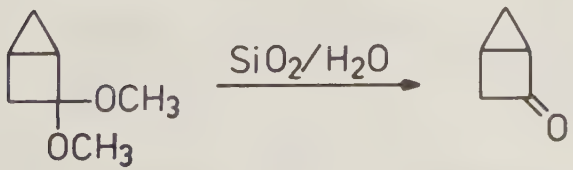
1. Exo- und endo-Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) wurden dargestellt und am Isomerengemisch verschiedene in der Literatur als schonend beschriebene Oxidationsmethoden durchgeführt.



43 5

Lediglich bei der Oxidation mit N-Chlorsuccinimid und Dimethylsulfid konnte die Bildung von Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2 (5) nachgewiesen werden.

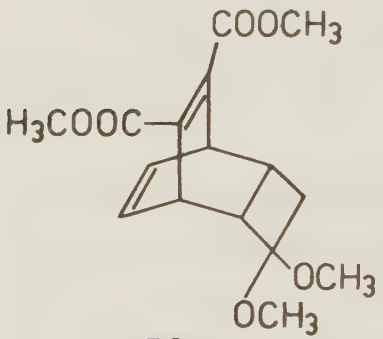
2. Bicyclo[2.1.0]pentanon-2 (5) konnte aus Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2-dimethylketal (60) durch Ketalspaltung mit feuchtem Kieselgel erhalten werden.



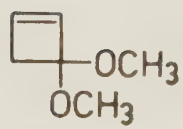
60 5

Das hochgespannte Keton 5 läßt sich durch sein IR-Spektrum und seine Reduktion zu Bicyclo[2.1.0]pentanol-2 (43) eindeutig charakterisieren. Es ist jedoch so unbeständig, daß eine Reindarstellung nicht gelang.

3. Bei der Pyrolyse von Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3,3-dimethoxy-7,8-dicarbonsäuredimethylester (56) entsteht nicht nur Cyclobutenondimethylketal (6), sondern auch das Vinylketendimethylketal (57).

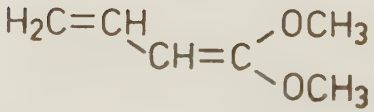


56



6

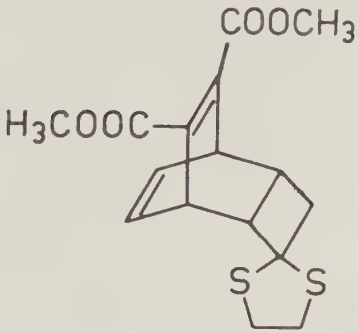
+



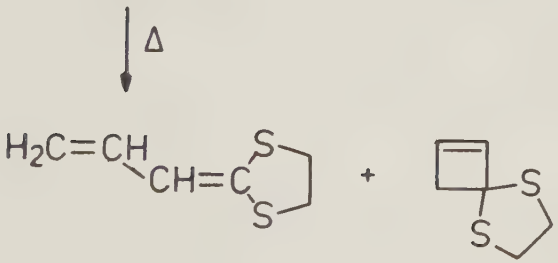
57

Die Struktur dieser unbeständigen Verbindung konnte durch spektroskopische Methoden bewiesen werden.

4. Auch bei der Retro-Diels-Alder-Reaktion von Tricyclo[4.2.2.$O^{2,5}$]deca-7,9-dien-3-on-7,8-dicarbonsäuredimethylester-Ethylenthioketal (66) entstehen zwei verschiedene Produkte: Neben viel Vinylketenethylenthioketal (69) wird in geringer Menge Cyclobutenonethylenthioketal (67) erhalten.



66



69 67

Beide Verbindungen konnten rein dargestellt und die Strukturen durch ihre IR-, ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren bewiesen werden.

Literatur

1. a) C. A. Coulson und W. E. Moffitt, J. Chem. Phys. 15, 151 (1947).
   b) C. A. Coulson und W. E. Moffitt, Philos. Mag. 40, 1 (1949).
2. a) A. D. Walsh, Nature (London) 159, 165, 712 (1947).
   b) T. N. Sugden, Nature (London) 160, 367 (1947).
   c) A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).
   d) R. S. Mulliken, Phys. Rev. 41, 751 (1932).
3. W. A. Bernett, J. Chem. Educ. 44, 17 (1968).
4. A. Allmenningen und O. Bastiansen, Acta Chem. Scand. 15, 711 (1961).
5. T. B. Malloy Jr. und W. J. Lafferty, J. Mol. Spectrosc. 54, 20 (1975).
6. J. B. Sieja, J. Am. Chem. Soc. 93, 2481 (1971).
7. R. D. Suenram und M. D. Harmony, J. Chem. Phys. 56, 3837 (1972).
8. R. K. Bohn und Y. H. Tai, J. Am. Chem. Soc. 92, 6447 (1970).
9. a) P. G. Gassman, T. J. Atkins und J. T. Lumb, Tetrahedron Lett. 1971, 1643.
   b) P. G. Gassman, T. J. Atkins und J. T. Lumb, J. Am. Chem. Soc. 94, 7757 (1972).
   c) R. Criegee und A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957).
10. K. B. Wiberg und K. C. Bishop, Tetrahedron Lett. 1973, 2727.

11. E. Vogel und K. Hasse, Liebigs Ann. Chem. 615, 22 (1958).

12. E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).

13. C. W. Jefford, D. Kirkpatrick und F. Delay, J. Am. Chem. Soc. 94, 8905 (1972).

14. a) E. Vogel, Angew. Chem. 72, 8 (1960).
b) J. Sonnenberg und S. Winstein, J. Org. Chem. 27, 248 (1962).

15. Übersicht: W. Adam und O. de Lucchi, Angew. Chem. 92, 815 (1980).

16. H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. 89, 876 (1977).

17. E. L. Allred, C. L. Anderson und R. L. Smith, J. Org. Chem. 31, 3493 (1966).

18. W. H. Perkin Jr. und J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. 79, 729 (1902).

19. L. K. Sydnes und L. Skattebol, Acta Chem. Scand. Ser. B. 32, 547 (1978).

20. D. A. Plank und J. C. Floyd, Tetrahedron Lett. 1971, 4811.

21. T. Matsuura und K. Ogura, J. Am. Chem. Soc. 89, 3850 (1967).
A. Rieker und N. Zeller, Tetrahedron Lett. 1968, 463.

22. P. E. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 84, 2344 (1962).

23. L. D. Hess und J. N. Pitts Jr., J. Am. Chem. Soc. 89, 1973 (1967).

24. J. N. Pitts Jr. und I. Norman, J. Am. Chem. Soc. 76, 4815 (1954).

25. Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur und T. H. Varkony, J. Org. Chem. 40, 2141 (1975).

26. E. Proksch und A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 802 (1976).

27. T. Preuß, E. Proksch und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1978, 833.

28. O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 388, 49 (1912).

29. a) U. Schräpler und K. Rühlmann, Chem. Ber. 97, 1383 (1964).

b) Übersicht: K. Rühlmann, Synthesis 1971, 236.

30. C. U. Delbaere und G. H. Witham, J. Chem. Soc. Perkin Transact. 1974, 879.

31. J. I. Brauman, L. E. Ellis und E. E. van Tamelen, J. Am. Chem. Soc. 88, 846 (1966).

32. J. I. Brauman und D. M. Golden, J. Am. Chem. Soc. 90, 1920 (1968).

33. A. C. Cope und B. D. Tiffany, J. Am. Chem. Soc. 73, 4158 (1951).

34. A. C. Cope, S. F. Schaeren und E. R. Trumbull, J. Am. Chem. Soc. 76, 1096 (1954).

35. K. B. Wiberg, V. Z. Williams Jr. und L. E. Friedrich, J. Am. Chem. Soc. 92, 564 (1970).

36. K. B. Wiberg und D. E. Barth, J. Am. Chem. Soc. 91, 5124 (1969).

37. a) M. Hanack und H. Eggensperger, Chem. Ber. 96, 1341 (1963).

b) M. C. Caserio, W. H. Garham und J. D. Roberts, Tetrahedron 11, 171 (1960).

38. Übersicht:
a) K. B. Wiberg, Oxidation in Organic Chemistry, Academic Press New York, London, 1965, Org. Chem. Vol. 5 A.
b) W. S. Trahanovsky, Oxidation in Organic Chemistry, Acadmic Press New York, London, 1973, Org. Chem. Vol. 5 B, 1978, Vol. 5 C

39. G. H. Posner und M. J. Chapdelaine, Synthesis 1977, 555.

40. E. J. Corey und C. U. Kim, J. Am. Chem. Soc. 94, 7586 (1972).

41. E. Vilsmaier und W. Sprügel, Tetrahedron Lett. 1972, 625.

42. H. Meerwein, K. F. Zenner und R. Gipp, Liebigs Ann. Chem. 687, 67 (1965).

43. Übersicht: A. J. Mancuso und D. Swern, Synthesis 1981, 165.

44. K. Omura, A. K. Sherma und D. Swern, J. Org. Chem. 41, 957 (1976).

45. S. L. Huang, K. Omura und D. Swern, Synthesis 1978, 297.

46. G. A. Olah, Y. D. Vankar und M. Arvanaghi, Synthesis 1980, 141.

47. a) L. F. Fieser und S. Rajagopalan, J. Am. Chem. Soc. 71, 3935 (1949).

b) L. F. Fieser und S. Rajagopalan, J. Am. Chem. Soc. 71, 3938 (1949).

48. C. G. Stuckwisch, G. G. Hammer und N. F. Blau, J. Org. Chem. 22, 1678 (1957).

49. E. Giacomini, M. A. Loreto, L. Pellacani und P. A. Tardella, J. Org. Chem. 45, 519 (1980).

50. Übersicht: R. Criegee, Angew. Chem. 80, 585 (1968).

51. H. Mayr, Angew. Chem. 87, 491 (1975).

52. a) E. F. Jenny und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 78, 2005 (1956).

b) E. F. Silversmith, Y. Kitahara, M. C. Caserio und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 80, 5840 (1958).

53. R. Huisgen und H. Mayr, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 55.

54. H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 81, 4256 (1959).

55. R. Hüttinger, Dissertation Tübingen 1966.

56. M. Hanack, Suomen Kemistilehti 39A, 93 (1966).

57. a) Eu. Müller und W. Rundel, Z. Naturforsch. 15, 753 (1960).

b) M. F. Dull und P. G. Abend, J. Am. Chem. Soc. 81, 2588 (1959).

c) Eu. Müller, H. Kessler und B. Zeeh, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 156 (1966).

d) Eu. Müller und W. Rundel, Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963).

e) W. v. E. Doering und N. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

f) W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 1 (1965).

58. a) M. M. Kreevoy und R. W. Taft Jr., J. Am. Chem. Soc. 77, 3146 (1955).

b) M. M. Kreevoy und R. W. Taft Jr., J. Am. Chem. Soc. 77, 5590 (1955).

59. Übersicht: E. H. Cordes und H. G. Bull, Chem. Rev. 74, 581 (1974).

60. Übersicht: H. H. Wassermann, G. M. Clark und P. C. Turley, Top. Curr. Chem. 47, 73 (1974).

61. M. E. Jung, W. A. Andrus und P. L. Ornstein, Tetrahedron Lett. 1977, 4175.

62. R. D. Miller und D. R. McKean, Tetrahedron Lett. 1980, 2639.

63. J. N. Denis und A. Krief, Angew. Chem. 92, 1039 (1980).

64. E. J. Corey und R. A. Ruden, J. Org. Chem. 38, 834 (1973).

65. S. Winstein und L. Goodman, J. Am. Chem. Soc. 76, 4368 (1954).

66. H. O. House und R. S. Ro, J. Am. Chem. Soc. 80, 182 (1958).

67. a) E. J. Corey und B. W. Erickson, J. Org. Chem. 36, 3556 (1971).

b) D. Seebach, N. R. Jones und E. J. Corey, J. Org. Chem. 33, 300 (1968).

c) D. Seebach, Synthesis 1969, 17

68. J. A. Marshall und A. E. Greene, J. Org. Chem. 36, 2035 (1971).

69. J. J. Brown, R. N. Lenhard und S. Bernstein, J. Am. Chem. Soc. 86, 2183 (1964).

70. F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet und J. M. Conia, Synthesis 1978, 63.

71. a) M. L. Wolfrom und K. Anno, J. Am. Chem. Soc. 74, 5583 (1952).

b) L. H. Sarett, G. E. Arth, R. M. Lukes, R. E. Beyler, G. I. Poos, W. F. Johns und J. M. Constantin, J. Am. Chem. Soc. 74, 4974 (1952).

c) N. L. Wendler, R. P. Graber, R. E. Jones und M. Tishler, J. Am. Chem. Soc. 74, 3630 (1952).

d) H. J. Ringold, G. Rosenkranz und Carl Djerassi, J. Am. Chem. Soc. 74, 3441 (1952).

e) Carl Djerassi, E. Batres, M. Velasco und G. Rosenkranz, J. Am. Chem. Soc. 74, 1712 (1952).

f) A. D. Prins, J. Am. Chem. Soc. 70, 3955 (1948).

g) C. S. Marvel und H. W. Hill Jr., J. Am. Chem. Soc. 73, 481 (1951).

72. D. N. Robertson, J. Org. Chem. 25, 931 (1960).

73. R. W. Hoffmann, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976, S. 12.

74. W. G. Dauben, L. Schutte, R. E. Wolf und E. J. Deviny, J. Org. Chem. 34, 2512 (1969).

75. D. Caine und S. L. Graham, Tetrahedron Lett. 1976, 2521.

76. A. G. Fraile, A. G. Martinez, A. H. Fernandez und J. M. S. Garcia, An. Quim. 75, 723 (1979).
Für die Übersetzung der spanischen Originalarbeit danke ich Herrn Dipl.-Chem. L. Sproesser recht herzlich.

77. Übersicht:
a) H. M. Frey, Adv. Phys. Org. Chem. 4, 147 (1966).
b) R. G. Bergman in Kochi: Free Radicals, Vol. I, 191 - 237, Wiley & Sons Inc., New York, 1973.

78. H. Gilman und F. Schulze, J. Am. Chem. Soc. 47, 2002 (1925).

79. R. J. Rawson und I. T. Harrison, J. Org. Chem. 35, 2057 (1970).

80. U. Krüerke, Chem. Ber. 95, 174 (1962).

LEBENSLAUF

Gerhard Mack, geboren 14.1.1952 in Heidenheim/Brenz. Sohn des kaufm. Angestellten Leonhard Mack und seiner Ehefrau Magdalena geb. Stockmann.

1958 - 1962	Grundschule in Heidenheim.
1962 - 1970	Hellenstein-Gymnasium Heidenheim.
1970	Abitur.
1970 - 1977	Studium der Chemie in Tübingen mit Abschluß Diplom. Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema: Synthese von Vorstufen des Bicyclo[2.1.0]-pentanon-2.
1971 - 1972	Zusätzliches Studium der Altertums- und Kulturwissenschaften mit Zwischenprüfung in klassischer Archäologie.
1977 - 1981	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack am Institut für organische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer, Braun, Gönnenwein, Häfelinger, Hanack, Kemmler-Sack, Kraus, Krüger, Lindner, Lorenz, Machleidt, Mauser, Meier, Eu. Müller, Oberhammer, Pauschmann, Rieker, Rüdorff, Rundel, Seelig, Strähle, Stumpp, Suhr und Zeil.

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321